



Title	アラスカ・ランゲル山アイスコアから復元した北部北太平洋域への陸域起源物質沈着に関する研究
Author(s)	佐々木, 央岳
Citation	北海道大学. 博士(環境科学) 甲第12667号
Issue Date	2017-03-23
DOI	10.14943/doctoral.k12667
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/65541
Type	theses (doctoral)
File Information	Hiroataka_Sasaki.pdf



[Instructions for use](#)

アラスカ・ランゲル山アイスコアから復元した
北部北太平洋域への陸域起源物質沈着に関する研究
(A study on depositions of crustal materials onto the northern North Pacific
reconstructed from an ice core drilled at Mount Wrangell, Alaska)

佐々木 央 岳

SASAKI Hirotaka

北海道大学大学院環境科学院

博士論文

平成29年3月

要旨

鉄は、地球上の生物特に海洋の一次生産である植物プランクトンにとって必須の元素である。植物プランクトンが利用する海洋表層の鉄の起源は、河川からの流入や海洋の鉛直混合および湧昇によるものと、陸域を起源とする大気ダストの沈着が考えられている。大気ダストはその主成分の一つに鉄を含んでおり、陸域から大気を経由して海洋に沈着するダストが、植物プランクトンの生命活動に重要な影響を与えると考えられている。衛星観測と現地観測によるデータを元にした数値モデルでは、全球の年平均の大気ダストフラックスが見積もられているが、計算値と観測値の間には数倍から数十倍の差が生じることが報告されている。観測からダストや鉄のフラックスを求めるためには、実際に大気から沈着するダストを捉えればよいが、長期観測の困難さなどから、長期間の時系列データを得られる観測例は非常に少ない。

氷河は大気から沈着したエアロゾルを冷凍保存しているため、そこから得られるアイスコアは大気エアロゾルの時間変化を復元する有力なアーカイブである。

アイスコア研究では、陸域起源物質の指標としてこれまで非海塩性カルシウム ($nss\text{-Ca}^{2+}$) や不溶性固体微粒子の測定がされてきた。これらの測定項目は、試料処理方法や測定方法から、ダストの沈着量を直接反映していないことは明らかであるが、先行研究ではダストの総沈着量の指標として扱われている。一方で、これまでアイスコアから直接鉄を測定した方法はほとんどない。その理由には、アイスコアに付着した汚染を除去することが難しかったことが挙げられる。

本研究では、北部北太平洋周辺域に大気を通じて沈着した鉄フラックス（以降単に鉄フラックスと記す）を明らかにするために、アラスカ湾近傍に位置するランゲル山脈のランゲル山（4317 m）山頂の氷河でアイスコアを掘削し、（1）アイスコア中の鉄濃度を測定する手法を確立して分析を行い、（2）北部北太平洋域において最も多く大気ダストを放出していると考えられる東アジア大陸で観測された砂嵐の発生数の年々変化、および同ダストの主な輸送経路となっている日本で観測された黄砂の観測のべ日数の年々変化との比較から、アイスコアから復元した鉄の年間フラックスの変動要因を明らかにし、（3）さらに、従来、陸域起源物質の指標として考えられている $nss\text{-Ca}^{2+}$ および不溶性固体微粒子と鉄フラックスを比較し、アイスコア中の陸域起源物質のプロファイルの形成プロセスを明らかにすることを目的とした。

アイスコアは、アラスカ南部のランゲル山（標高 4317 m）の山頂の氷河で2003年および2004年にそれぞれ 50.29 m および 216 m 掘削された。掘削地点の年平均気温を示す 10 m 雪温は約 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ だった。また、2005年から2006年にかけて行われた断面観測および積雪モニタリングから、年涵養量は水当量で 2.75 m w.e./yr だった。これらの気象条件から、これらのアイスコアは融解の影響が少なく、高時間分解能のデータを得られると期待できる。アイスコアは冷凍保存をした状態で日本に輸送され、北海道大学低温科学研究所の低温室に保存された。

本研究では、2003年コアの 0 ~ 50.3 m および 2004年コアの 52.6 ~ 100.1 m をサンプルとして使用した。このうち鉄濃度の測定には、アイスコアを縦方向に四分割した内の一つを使用した。汚染を除去するために、サンプルの表面厚さ約 20 mm をセラミックナイフで徐々に削り、残った

中心部分（直径 20 mm）のみを鉄濃度の測定に用いた。サンプルの深さ方向の間隔は約 250 mm とした。これらの処理は、低温室内のクリーンルーム内に設置したクリーンベンチ内で行った。サンプルはテフロン容器に入れて常温で解凍した後、ポリプロピレン容器に移し、60 % 超高純度硝酸をサンプル量の 1 % 分添加した。その後、酸溶解する鉄濃度が一定になる 1 週間以上の期間を置いた。なお、同サンプルを 1 ヶ月間置いた場合でも、鉄濃度に変化がないことを確認した。測定には、日立偏光ゼーマン原子吸光光度計を用いた。測定条件は一般的なものに設定し、検出限界は 0.5 $\mu\text{g/L}$ だった。また、鉄フラックスは測定された鉄濃度および各サンプルの長さおよび密度から算出した。

測定の結果、1981年～2003年の約 23 年分の鉄濃度プロファイルが得られた。鉄濃度は春季に高く夏季に低い明瞭な季節変動を示すことがわかった。この特徴は、日本で観測された黄砂、アジア大陸で観測された砂嵐、および北太平洋における大気ダスト濃度の季節変化の特徴とよく一致する。また、コア深度 3.8 m w.e. および 4.0 m w.e. に 60 ppb を越える鉄濃度のピークが見られ、これは日本および東アジアで大規模な砂塵嵐による大気中へのダストの巻き上げ（以下、ダストイベント）が観測された2001年および2002年に当たる。以上のことから、アイスコア中の鉄はアジアダスト由来のものであると考えられる。

最も鉄の年間フラックスが大きかったのは、2001年の 27.0 $\text{mg/m}^2 \text{ yr}$ で、次いで2002年の 18.2 $\text{mg/m}^2 \text{ yr}$ だった。2001年と2002年を除いた年の年間の鉄フラックスは 3.2 ~ 15.1 $\text{mg/m}^2 \text{ yr}$ だった。これらの値は、先行研究によって報告されている北太平洋域の年間の鉄フラックスと整合的である。次にこれらの鉄フラックスの年々変動を、東アジア大陸におけるダストイベントの発生回数（1993 ~ 2003年）と比較した。その結果、Dust storm と呼ばれる比較的大規模のダストイベントとの相関 ($r = 0.65, p < 0.05$) が見られた。次に、アジアダストの主な輸送経路の一つである日本で観測された黄砂現象と比較した。日本においては、59 地点の観測所で目視観測によって黄砂の飛来を観測している。黄砂観測年間のべ日数は、一日に10カ所で黄砂が観測された場合、10 として算出される値を一年間積算した値で、黄砂の規模と頻度を半定量的に表す値である。黄砂観測年間のべ日数は、鉄の年間フラックスと相関が見られた ($r = 0.66, p < 0.05$)。次に、大気ダストの湿性沈着に主に影響を与える降水量との比較を行った。ランゲル山の降水のタイミングと相関がある掘削地点から最も近い Cordova の気象観測所で観測された降水量との比較を行った結果、鉄フラックスと降水量の間には有意な相関はないことがわかった。以上のことから、ランゲル山における鉄の年間フラックスは、東アジア大陸で発生した大規模なダストイベントによって放出される鉱物ダストの量によってコントロールされ、アラスカでの沈着過程には依存しないことがわかった。

nss- Ca^{2+} と鉄の年間フラックスの間に有意な相関はみられず、1985年～1993年の期間、nss- Ca^{2+} の年間フラックスが他の年に比べ総じて高い傾向を示すことがわかった。これは融解した試料に溶け出した量だけ測定している nss- Ca^{2+} の量は共存する酸性物質に影響を受け、ダストの総量を直接反映しないことが推測される。

目次

第 1 章 研究背景および研究目的	5
1-1. 研究背景	5
1-2. 研究目的	8
第 2 章 研究手法	13
2-1. 試料採取と試料の基本的性質	13
2-2. 化学成分の分析手法	14
2-2-1. 主要化学成分の分析方法	14
2-2-2. 鉄濃度の分析方法	15
2-3. アイスコアの年代決定	16
第 3 章 結果と考察A - 鉄濃度プロファイルと鉄フラックス -	22
3-1. アイスコア中の鉄濃度プロファイル	22
3-2. 年間鉄フラックスとその変動要因	23
3-3. 海洋へのインパクト	25
3-4. 年間鉄フラックスの2000年問題	26
第 4 章 結果と考察B - アイスコア中の従来の陸域起源物質と鉄フラックス -	45
4-1. アイスコア中の従来の陸域起源物質の指標とその特徴	45
4-2. 非海塩性カルシウムフラックス	47
4-3. 不溶性固体微粒子濃度および粒径分布	48
第 5 章 まとめ	61
謝辞	63
参考文献	65

第 1 章

研究背景および研究目的

1-1. 研究背景

地球の海洋には、HNLC 海域 (High Nutrient Low Chlorophyll 海域、高栄養塩低クロロフィル海域) と呼ばれる海域が存在する。南極海、太平洋東部赤道域、そして北部北太平洋域が主な HNLC 海域である。図1.1は、海水中の硝酸塩濃度の分布を示したものである。HNLC 海域は、植物プランクトンの必須栄養塩の一つである海水中の硝酸塩が高濃度で存在している。そのため、他の海域に比べれば植物プランクトンの生物量は高いが、なお余剰状態にある硝酸塩濃度に見合うだけの生物量を維持できない海域となっている。この原因は、海水中に溶存する鉄が不足しているためであると考えられている (Martin et al., 1990) 。鉄は、植物プランクトンにとって電子伝達系、光合成系、光合成色素の生成など、生命活動において欠かせない元素である。つまり、HNLC 海域の生物量は、海水中の溶存鉄濃度によって支配されている。海洋への鉄散布実験でもそのことが裏付けられた (e.g. Tsuda et al., 2003; Boyd et al., 2004) 。それでは、この海域の鉄は、どこから供給されているのだろうか。主な、鉄の供給源は二つの可能性が考えられており、一つは河川からの流入や海洋中層からの回帰など海洋由来のもの、もう一つは陸域の砂漠や乾燥域などから風によって巻き上げられた鉱物粒子に含まれる鉄が、大気輸送を経て海洋へと沈着する大気由来のものである。外洋では、流入する河川の影響が及ばないことなどから、特に大気由来の鉄が着目さ

れてきた。大気からの鋳物粒子や鉄の沈着量を見積もる研究は、これまで多く行われている。Uematsu et al. (1985) による観測のほか、Tsunogai et al. (1985) は太平洋上および日本で観測された大気中ダスト濃度の値が、東アジア大陸から各観測点までの距離によって、指数関数的に減少し、近似できることを見出した (図1.2) 。その後、Duce and Tindale (1991) は、同観測値を使い大気から海洋表面に供給される (以下、大気由来と記す) 鉄の年間フラックスの全球分布を推定した (図1.3) 。その後、大西洋など他の海上でも大気中の鉄濃度が観測されるようになり、Jickells et al (2005) 、Mahowald et al. (2005) による数値モデルも用いた推定を経て、Mahowald et al. (2009) は、それまでの観測値および数値モデルをコンポジットし、大気由来の年間鉄フラックスの全球分布をより詳細に推定するに至った (図1.4) 。しかし、これらの研究は長期的な観測データを含んでおらず、年々変動を議論することができない。また、年間フラックスのみ示され、季節変動などを議論する時間分解能を有していない。

近年開発されている大気輸送モデルは、大気の諸条件を用いて自然起源のエアロゾルの放出量、輸送、湿性・完成沈着過程をシミュレートすることができ、大気ダストの発生、輸送、沈着過程の空間分布および時系列変化を予測できるようになってきた (図1.5、e.g. Uno et al., 2003; Takemura et al, 2005) 。しかし、モデルによって推定された大気中のエアロゾル濃度と実際の観測値とでは、10 倍以上の差が生じることも報告されており (表1.1、Uno et al., 2003) 、大気輸送モデルの精度は、大気から海洋に供給される鉄が海洋の生物生産に与える影響を議論するためには充分ではない。

氷河や氷床は一年を通して古い積雪の上に新しい降雪が次々と連続的に積もっている。つま

り氷河は深部から表面に向かって地層のように時間的に連続な層を形成している。雪が降るときに、雪は大気中の様々な物質を取り込み、保存したまま氷河の深部へと取り込まれていく。氷河を表面から連続的に採取し、その氷（アイスコア）に含まれる化学成分を連続的に分析すれば、現在から過去にかけて大気を通して氷河に沈着した化学成分の量を推定することができる。陸域を起源とする物質の寄与を評価するために用いられる代表的な指標は、非海塩性のカルシウムイオンと不溶性固体微粒子である。これらの物質は陸域を起源として大気に放出される物質であるが、アイスコアを融解してから測定した場合、大気中での変質や分析操作による変質が測定値に影響が与えられることが考えられる。

上述したように、北部北太平洋地域の植物プランクトン量に影響を与える陸域起源の物質は鉄である。大気由来の鉄の影響を評価するためには、アイスコアに含まれる陸域起源物質ではなく鉄そのものを測定すればよい。しかし、鉄をはじめとする重金属元素を測定した先行研究の数は限られている (e.g. Boutron and Patterson, 1986; Hong et al., 1996) 。その理由は、アイスコア中に含まれる濃度が薄く、アイスコアの掘削中や解析処理中にアイスコア表面に付着する物質（汚染：コンタミネーション）の影響を受けやすいことである。特に鉄は環境中に多く含まれる元素であり、アイスコアの掘削に使用する超硬合金製のドリルの刃、アイスコアを切断する合金製のバンドソーの刃、大気中に浮遊する粉じんなどからアイスコア表面に多く付着し、また分析操作中にも混入しやすい。試料表面に付着したコンタミネーションを除去することは、非常に手間がかかり難しく、操作方法によっては試料中に含まれる濃度に影響がない程度まで除去することが不可能な場合もある。また、試料の処理に手間と細心の注意が必要となるため、断続的な分析から濃度の変化

を議論する研究に留まり (Batifol and Boutron, 1984; Matoba, 1998; Edwards et al., 2006; Zdanowicz et al., 2006) 、連続的な分析から沈着量を推定した研究は殆どされていない。

1-2. 研究目的

本研究では、北部北太平洋地域に沈着する鉄のプロファイルを明らかにするために、(1) アラスカの山岳氷河で採取されたアイスコアに含まれる鉄濃度を正確に測定する方法を確立し、(2) アイスコア中の鉄濃度を連続的に測定し、(3) 過去から現在にかけて大気から沈着した鉄の量 (以降、鉄フラックスと記す) およびその変動を明らかにし、(4) その変動の要因を明らかにすること、を目的とした。さらに、従来の陸域起源物質と考えられているアイスコア中の非海塩性カルシウムと不溶性固体微粒子濃度のデータを併せて解析し、鉄フラックスと併せた3つの陸域起源物質のアイスコア中の指標の形成プロセスを明らかにすることを目的とした。

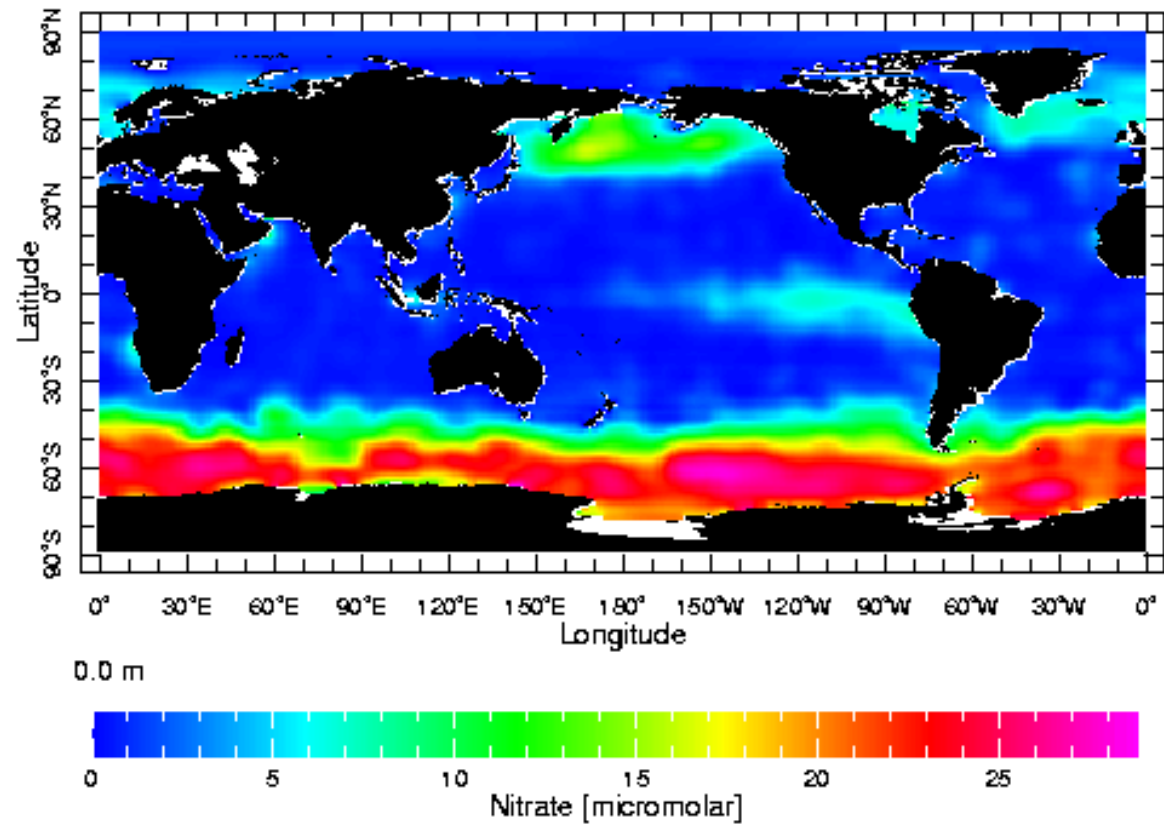


図 1.1 高栄養塩・低クロロフィル海域：HNLC (High Nutrient Low Chlorophyll) 海域 (World Ocean Atlas, 1994) .

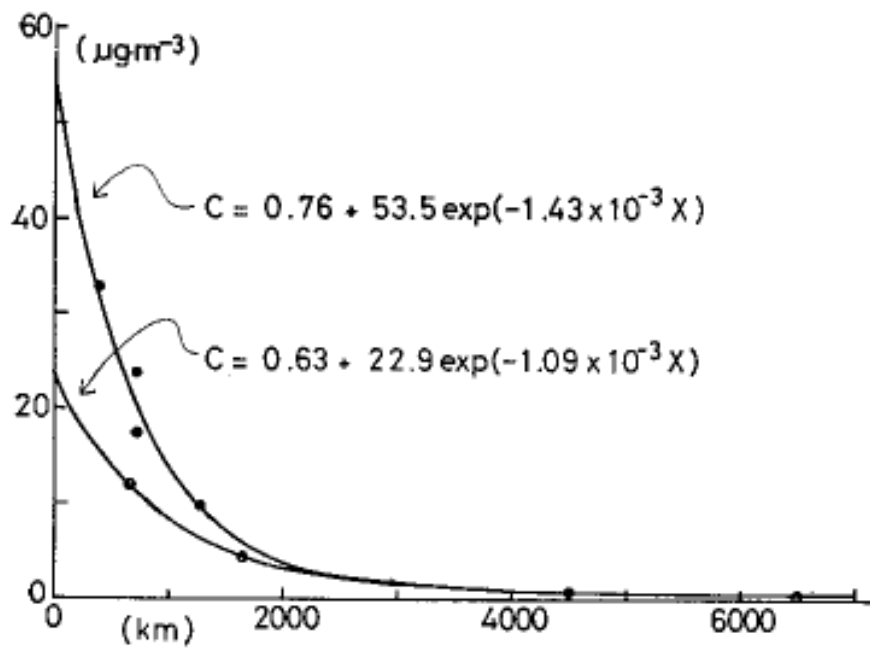


図 1.2 北緯 30° 以北および以南の観測地点における、それぞれの観測地点からの距離に対する大気中鉍物粒子濃度 (Tsunogai et al., 1985) .

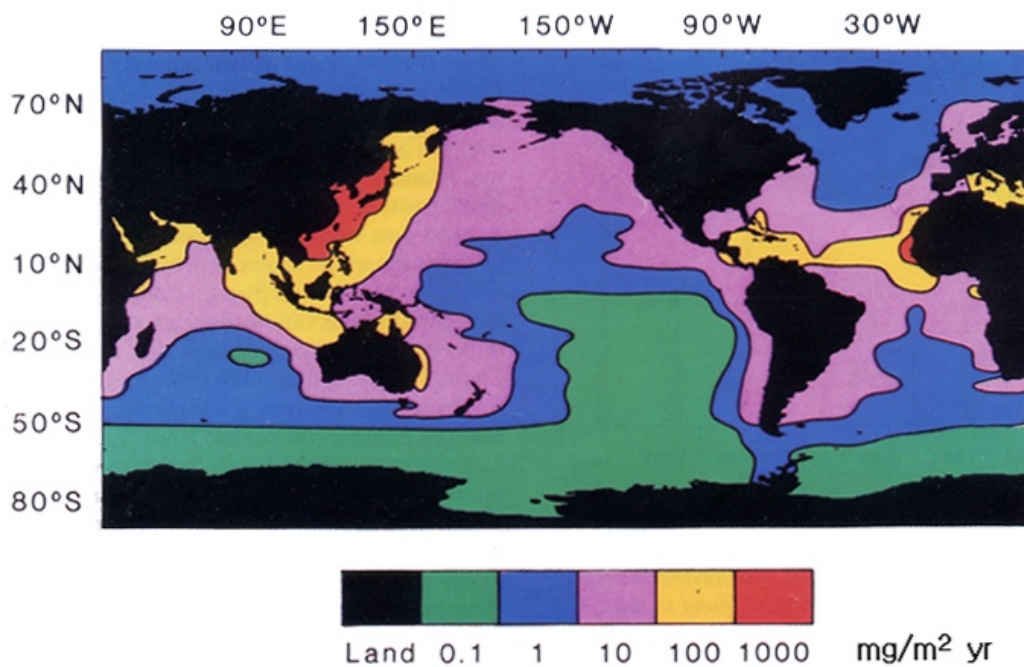
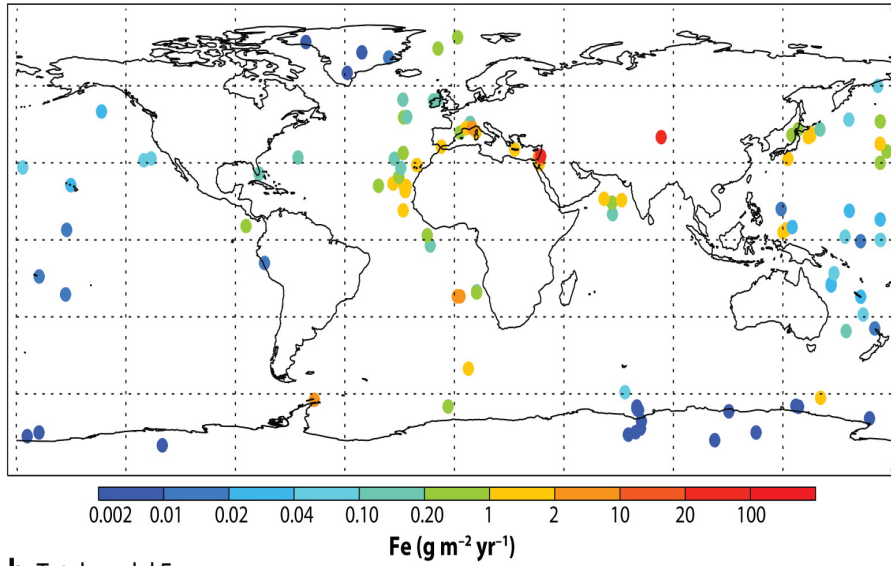


図 1.3 大気から海洋に沈着する鉄フラックスの全球分布 (Duce and Tindale, 1991) .

a Observed Fe



b Total model Fe

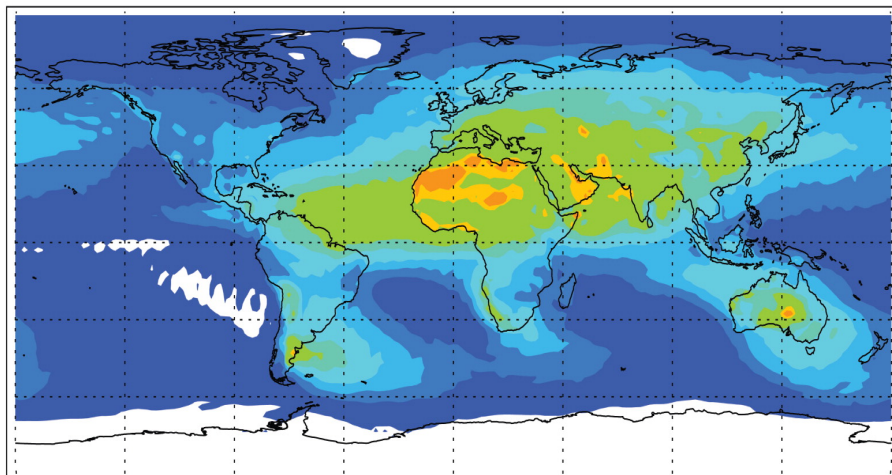


図 1.4 (a) 観測値、および (b) 数値モデルによる鉄フラックス分布 (Mahowald et al., 2009) .

U-V&Dust total m/s&ug/m³ UTC
2001/04/04.21:00:00

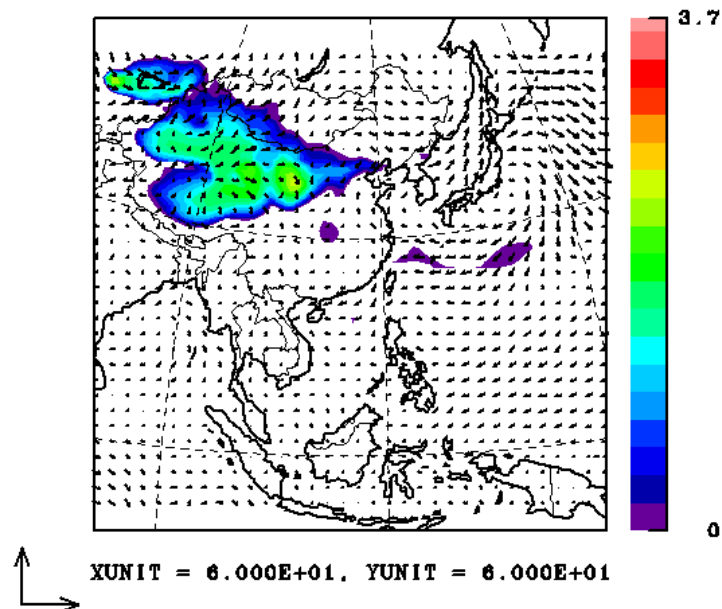


図 1.5 数値モデルによるアジアダストの輸送過程 (CFORS) .

表 1.1 数値モデルおよび観測による大気由来物質のフラックス (Uno et al., 2003) .

Tracers	Observations			CFORS		
	Mean	s.d.	C.V.	Mean	s.d.	C.V.
	<i>Rishiri</i>					
Radon, Bq/m ³	4.88	1.20	0.25	5.42	1.47	0.27
EC (BC), μg/m ³	0.43	0.26	0.60	0.41	0.19	0.46
SO ₄ , μg/m ³	2.52	1.37	0.54	3.34	2.11 ^b	0.63
Al (Dust), ^c μg/m ³	1.41	1.59	1.13	21.3	19.7 ^b	0.92
CO, ppb	209.6	36.9	0.18	217.9 ^d	35.6 ^d	0.16
	<i>Hachijo</i>					
Radon, Bq/m ³	1.23	0.52	0.42	1.23	0.48	0.39
EC (BC), μg/m ³	0.33	0.15	0.45	0.40	0.16	0.40
SO ₄ , μg/m ³	3.70	1.51	0.41	4.82	2.20 ^b	0.46
Al (Dust), ^c μg/m ³	0.83	0.63	0.75	22.9	24.9 ^b	1.08

第 2 章

研究手法

2-1. 試料採取と試料の基本的性質

これまで、北部北太平洋域に沈着する大気ダストおよび鉄を捉えるために、その周辺に点在するいくつかの氷河に着目し、カムチャツカ半島やアラスカなどの山岳氷河でアイスコアを掘削してきた (図2.1) . 本研究では、アラスカのランゲル山で掘削したアイスコアを用いて分析を行った。ランゲル山は、北太平洋の東部、アメリカ合衆国アラスカ州南部のランゲル山地の北緯62度00分、東経144度00分にあり、標高は 4317 m である。ランゲル山の山頂には、幅約 4 × 6 km のカルデラがあり、そこに降った雪が堆積して氷河になっている (図2.2) . Yasunari and Yamazaki (2009a, 2009b) による後方流跡線解析によると、この地点は北太平洋およびその周辺域を起源とした空気塊の流れの風下に位置している。ここで、2003年と2004年の6月に、それぞれ 50.29 m と 21.588 m のアイスコアが掘削された (Shiraiwa et al., 2004; Matoba et al., 2014) . アイスコアは冷凍で日本まで輸送し、北海道大学低温科学研究所の低温実験室で解析および処理を行った。アイスコアの 1 本毎 (約 500 mm 長) の密度プロファイル、目視で記録された氷板の厚さ、アイスコアを採取した後の掘削孔を利用して測定した氷温のプロファイルを図2.3に示す (Shiraiwa et al., 2004) . 密度は氷河の深い方に向けて単純に増加し、融雪を伴わない乾雪帯で観察される圧密過程に従うプロファイルを示した。氷板の厚さはおおむね 5 mm 以下で、最大でも 15 mm 程度であ

った。また掘削地点での年平均気温を示す 10 m 深雪温は -18°C 以下だった。これらのことから、ランゲル山アイスコアは融解の影響をほとんど受けておらず、融解水による化学成分プロファイルの乱れは生じていない化学分析に非常に適したアイスコアであると考えられる。また、この場所の年涵養量は水換算で 2.4 ~ 2.6 m (Kanamori et al., 2008) で、雪で約 7 m に相当するため、高時間分解能のデータが期待できる。

2-2. 化学成分の分析手法

2-2-1. 主要化学成分分析法

水素と酸素の安定同位体比と溶存イオン種、不溶性固体微粒子の濃度を分析するための試料は、バンドソーを用いてアイスコアを縦方向に4分の1に分割し、その一つを深さ方向 50 ~ 100 mm 長に分割した試料の周りを約 5 mm セラミックナイフで削り落として表面に付着した汚染物を除去した後、清浄なポリプロピレン容器内にいれて常温で融解させ調製した。

酸素の安定同位体比は、平衡法によって水分子の酸素原子と二酸化炭素の酸素原子を置換し、その二酸化炭素の質量を質量分析計 (Finnigan社 Delta plus) を測定して求めた。水素同位体比はクロム還元炉で水分子を水素に還元し、水素の質量を質量分析計 (GV Instruments社 Isoprime) を使って測定し求めた (Yasunari et al., 2007; 戸井田, 2008) 。溶存イオン種は、イオンクロマトグラフィー (Dionex社 DX500) にて定量した。陽イオンの測定には、分離カラムに CS-12 (Dionex社) を使い、溶離液に 20 mM メタンサルホン酸を用いた。陰イオンの測定には、分離カラムに AS-14 (Dionex社) を使い、溶離液に 3.5 mM 炭酸ナトリウム、1.0 mM 炭酸水素ナトリウム

混合液を用いた。陽イオン、陰イオンの測定とも試料は 500 μL を導入した。定量限界は約 10 p pb、分析精度は約 10 %であった。不溶性固体微粒子濃度は、レーザー散乱型パーティクルカウンター (Metone社) にて10段階に分けられた粒径毎 (0.52 ~ 0.71, 0.71 ~ 1.00, 1.00 ~ 1.42, 1.42 ~ 2.00, 2.00 ~ 2.82, 2.82 ~ 4.00, 4.00 ~ 5.70, 5.70 ~ 8.00, 8.00 ~ 11.15, 11.15 ~ 16.00 mm) に個数濃度を測定した (Yasunari et al., 2007) .

2-2-2. 鉄濃度の分析方法

アイスコアはバンドソーを使って縦に4分割し、そのうちの一つを、鉄濃度の測定用に用いた。アイスコアの表面には掘削作業やコア処理作業中に汚染物質が付着しているため、除去する必要がある。汚染除去作業は低温室内のクリーンルームに設置されたクリーンベンチ内で以下の手順で行った。最初に、ポリエチレン製の手袋を装着し、アイスコアの周囲を清浄なセラミックナイフで一周削り落とした。この時点で手袋には、コア表面に大量に付着していた汚染が付着するため、試料を清浄な場所に置いて、新品の手袋に装着し直した。引き続きコアの周囲を削り落としていくが、コアを一度に分厚く削ってしまうと、コアの内側に汚染濃度の高いコア外層の削りくずが付着してしまうため、コアを回転させながら、何層にも分けて周囲の氷を削り落とした。最後に、再度新品の手袋に装着し直し、最後の一周を削り落とし、最終的に内側の直径約 20 mm のコアを、硝酸と超純水で洗浄したテフロンビンに移して、常温で融解させた。

融解後、サンプル溶液内の溶存鉄の保存容器への吸着および沈殿を防止するために、融解後すぐに超高純度硝酸を 1 %添加した。硝酸の添加後、サンプル内に粒子として存在している鉄が溶

出するため、酸添加後しばらくは、溶存鉄濃度が時間とともに増加する。酸添加後のサンプル内の鉄濃度を定期的に測定し、鉄濃度の上昇が停止した期間から、本研究では酸添加後に 1 週間以上放置すれば鉄濃度が安定することが分かった。また、その後 1 ヶ月放置したサンプルの鉄濃度も測定し、鉄濃度の上昇はないことを確認した。

上記の処理によって測定される鉄濃度の鉄の総濃度に対する割合を求めるため、以下の処理で鉄の総濃度を分析するための酸分解処理を行った。上述した処理によって調製した試料 5 mL を、清浄なテフロン容器内で蒸発乾固させた後、混酸（濃フッ酸 0.2 mL、濃過塩素酸 0.2 mL、濃硝酸 1.6 mL）を加えて軽く蓋をして 5 時間加熱し、蓋を取って加熱し続けて蒸発乾固し、1 % 硝酸を加えた。試料に 1 % 硝酸の添加の処理のみした場合は、混酸による全分解処理した場合の 9 割以上の鉄濃度を検出できることが確認された（表2.1）。以上の処理を、2003年コアの全層 50.3 m および2004年コアの 52.6 m から 100.1 m まで行った。

溶液試料中の鉄濃度は、偏光ゼーマン原子吸光光度計（HITACHI製）を用いて測定された。光度計の分析条件は、鉄濃度測定のための一般的なプログラム設定（表2.2）を用い、検出限界は 0.5 $\mu\text{g/L}$ だった。

2-4. アイスコアの年代決定

アイスコアの年代は、水素の安定同位体比 δD の季節変動を用いて推定した。 δD は降雪が生じた場所での過去の気温の指標であり、ランゲル山においては、夏に高く、冬に低い明瞭な季節変動を持つ。本研究では、 δD の季節変動の毎年の最小値を冬の層とし、それらを一年の区切りとし

て年層をカウントした。また、目視観測にて観察された火山灰層を、1992年にアラスカで噴火したスパー山の示準層として、 δD で推定したアイスコア年代を確認し、2003年と2004年に採取されたアイスコアのデータをつなぐポイントとした。また、戸井田 (2008) によって測定された酸素の安定同位体比を用いて、両コアのデータのクロスチェックを行った。両コアは全く同一の掘削地点から得られたものではないが、いずれもランゲル山山頂氷河内の近接する地点で掘削された。2003年コアおよび2004年コアの掘削地点の年間涵養量は、それぞれ 2.49 m w.e.、2.66 m w.e.で、両地点の年間涵養量の差は 10 % 未満である。また、2003年コアの最深部の層 (1991年後半から1992年前半に当たる深度約 26.5 ~ 28.5 m w.e.) の酸素安定同位体比プロファイルを、2004年コアの対応する年代の層の酸素安定同位体比プロファイルと比較した結果、両者は同一の変動傾向および値を示すことがわかった。したがって、両コアから得られたデータを連続するプロファイルとして捉えてよいものと判断した。

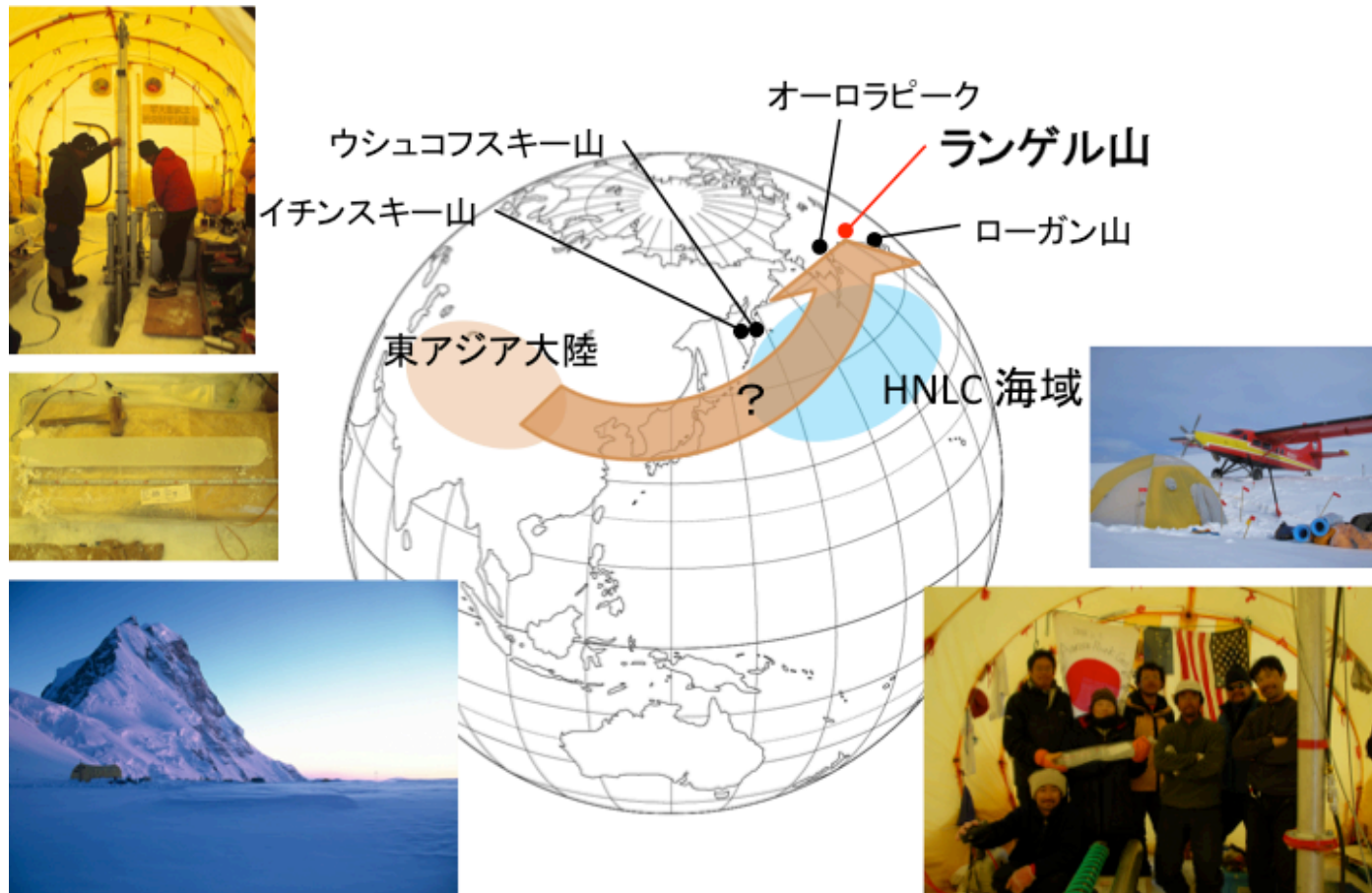


図 2.1 北部北太平洋周辺域におけるアイスコア掘削地点（黒色丸印）およびランゲル山アイスコア掘削地点（赤色丸印）。

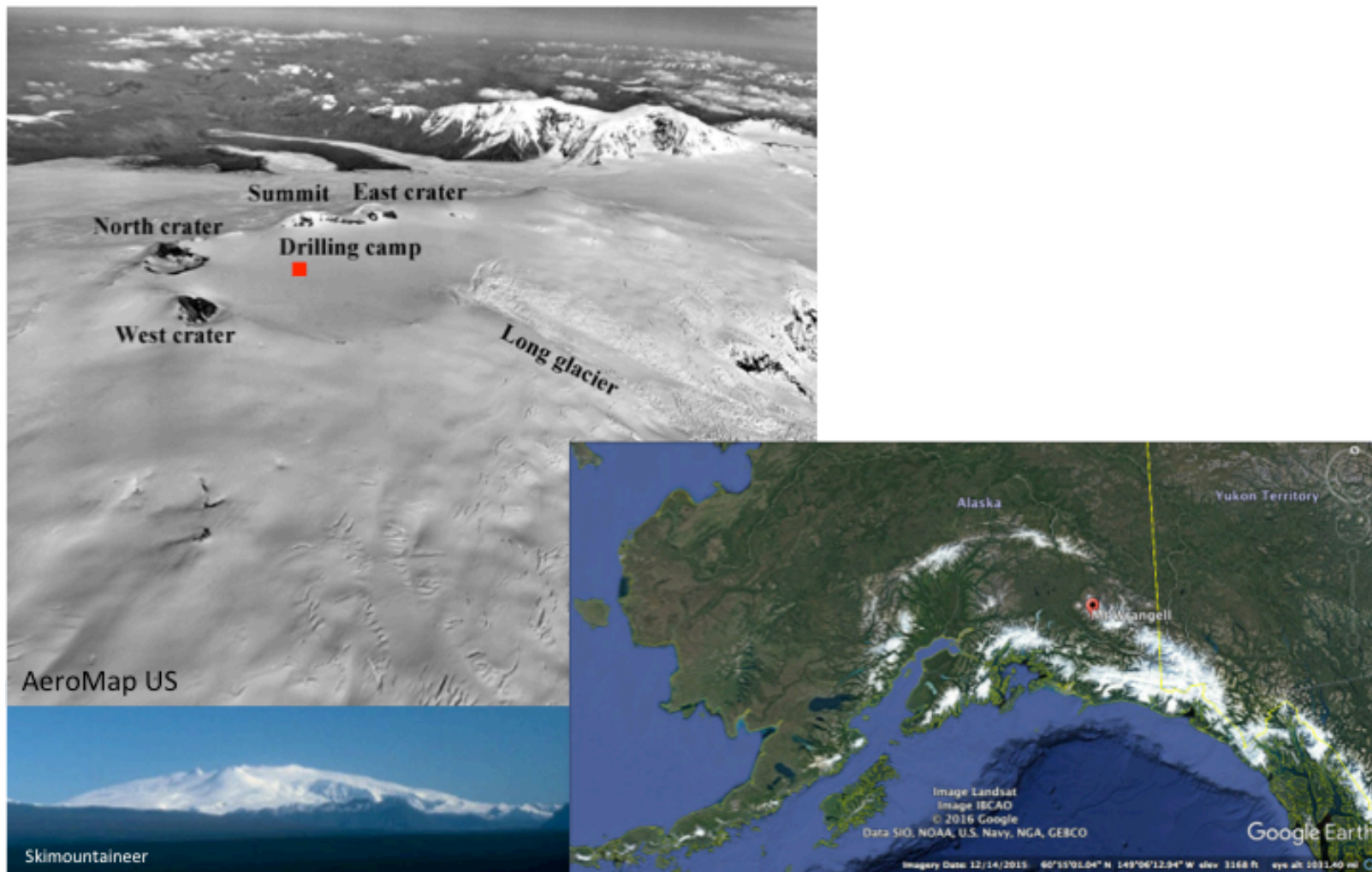


図 2.2 ランゲル山アイスコアの掘削地点（赤色印）。

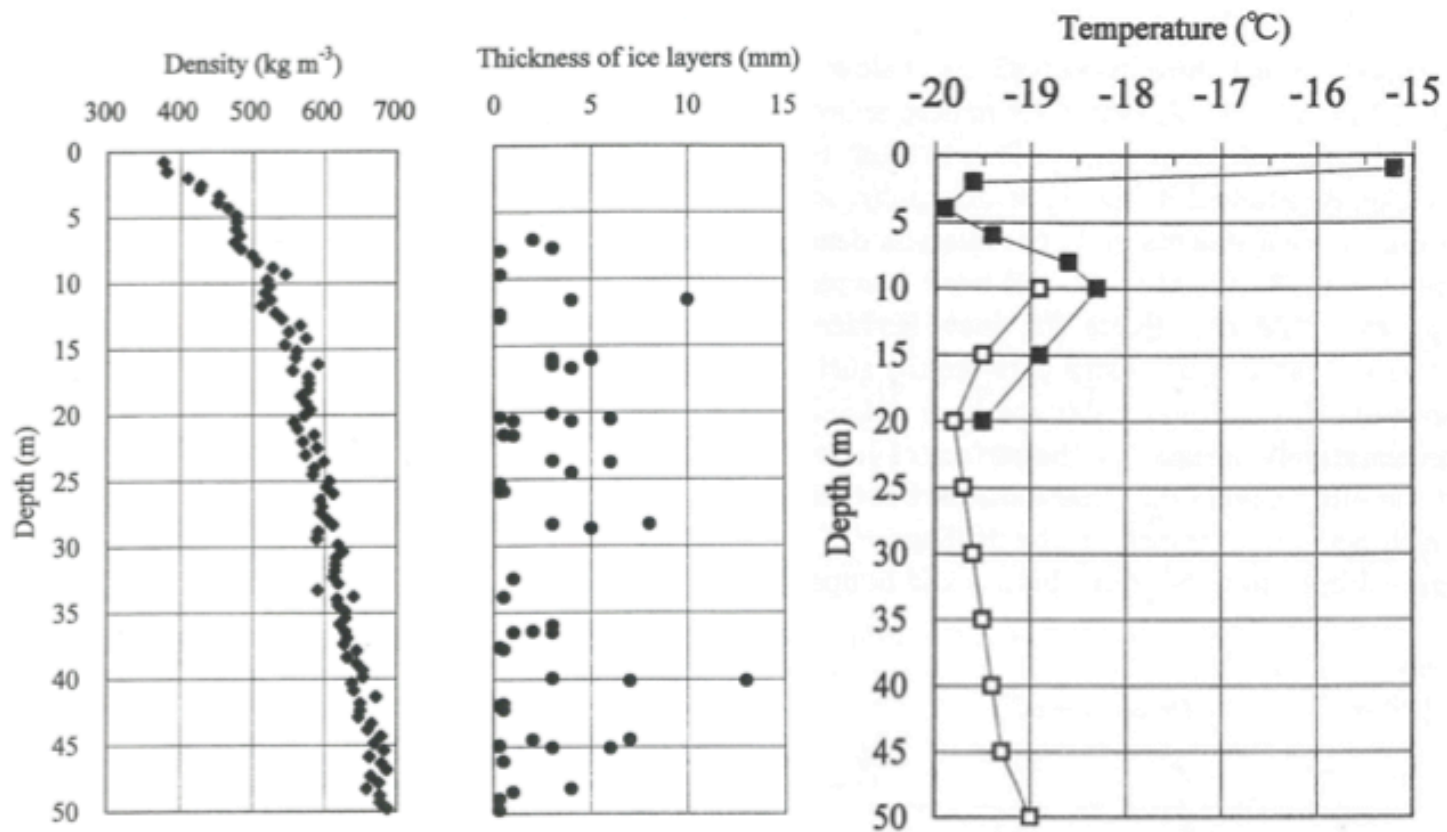


図 2.3 ランゲル山 (2003) アイスコアの物理プロファイル (Shiraiwa et al., 2004) .
 左から、氷の密度、氷板の厚さ、雪温.

表 2.1 酸分解処理に対する1%硝酸添加処理の鉄濃度検出割合 (Matoba, personal com.) .

	酸分解 (ppb)	1%硝酸 (ppb)	割合 (%)
サンプル 015-1	118.5	122.5	103.38
サンプル 016-2	162.5	145.9	89.78
サンプル 030-1	153.9	149.1	96.88
サンプル 030-2	654.8	617.8	94.35
サンプル 045-3	99.77	92.25	92.46
サンプル 047-2	254	232.1	91.38

表 2.2 原子吸光光度計による鉄濃度測定時の分析条件.

ランプ電流値	12.5 mA	温度プログラム				
		ステージ	温度(°C)		時間(秒)	
波長	248.3 nm		開始	終了	昇温	継続
スリット	0.2 nm					
キュベット	パイロチューブHR	1 乾燥	80	140	40	
ガス流量(原子化時)	30 mL/min	2 灰化	750	750	50	
試料量	20 μ L	3 原子化	2400	2400		5
加熱方式	光温度制御	4 クリーン	2700	2700		4

第 3 章

結果と考察 A

– 鉄濃度プロファイルと鉄フラックス –

3-1. アイスコア中の鉄濃度プロファイル

図3.1aに、測定されたランゲル山アイスコア中の鉄濃度プロファイルを示す。図3.1bは、Yasunari et al. (2007) および戸井田 (2008) によって測定された、同コアの水素安定同位体比プロファイル (δD) である。

年代決定の結果、ランゲル山アイスコア中の鉄濃度プロファイルは、1981年～2003年までの約23年分に相当することがわかった。また、鉄濃度は全層にわたって大小の明瞭なピークを持つことがわかった。これらのピークは明瞭な季節性を持ち、 δD の値が毎年最小値から最大値へと以降する時期、すなわち春季に相当する時期に毎年現れることがわかった。また、深度 3.8 m および 4.0 m に、最大 60 ppb を超す顕著な鉄濃度のピークが見られた。これらの特徴は、主に東アジア大陸において毎年砂嵐が発生する時期や、その輸送経路のひとつである日本で黄砂現象が観測される時期 (e.g. Arao et al., 2003) と類似的であり、60 ppb を超す顕著な鉄濃度のピークが見られた深度は、特に大規模な砂嵐の発生および黄砂現象が観測された2001年と2002年 (以降、黄砂の当たり年と記載する) の層に当たることがわかった (e.g. Jaffe et al., 2003) 。また、鉄濃度は春季を通して連続的に高濃度を示しながら、年に複数のピークを持つことがわかった。このことは、春

季の一定期間、連続してあるいは複数回に渡って大気から鉄が沈着したことを示している。

3-2. 年間鉄フラックスとその変動要因

ランゲル山アイスコア中の鉄濃度を定量的に調べるために、年間の鉄フラックスに換算した(表3.1)。これは、サンプルが欠損している1991年を除く1981年～2003年の各年の鉄の年間フラックスのデータである。黄砂の当たり年にあたる2001年と2002年の鉄フラックスが 18.2 mg、27 mg と最大で、最も少なかったのは1992年の 3.2 mg だった。すべての年を平均した年間の鉄フラックスは 8.1 mg で、当たり年の2001年と2002年を除いた年を平均した年間の鉄フラックスは 6.6 mg だった。これらの値は、先行研究で推定されている北部北太平洋域の年間鉄フラックスと整合的だが、年ごとの鉄フラックスおよびその長期的な変化は、本研究によってはじめて明らかになった。図3.2に、ランゲル山アイスコア中の年間鉄フラックスの時系列プロファイルを示す。鉄フラックスは、黄砂の当たり年である2001年と2002年に最大値を取り、1986年以前に向かって徐々に増加していく傾向が見られた。

そこで、これらの変動を決める要因について考察する。アイスコア中の鉄フラックスに寄与すると考えられる要因には、大気ダストの発生、輸送、沈着の3つの過程が想定される。そこでまず、発生におけるデータとの比較を行うために、北半球における大気ダストの主な発生源と考えられる東アジア大陸で観測された砂嵐の発生回数を調べた。Lim and Chun (2006) は、ゴビ乾燥域、内モンゴル半乾燥域および中国北東部の 8 ヶ所の観測所(図3.3)で1993年～2004年の期間に得られた砂嵐の発生回数を報告している。砂嵐の定義として、Lim and Chun (2006) は、GTS SYNOP

レポートで定義されている気象コード（表3.2）のうち、比較的小規模のダスト発生イベントであるコード 7 を Blowing sand（以降、BS と記す）、比較的大規模のダスト発生イベントであるコード 9、およびコード 30 ~ 35 を Dust storm（以降、DS と記す）に再分類し（表3.3）、それぞれの発生回数を集計した（表3.4、3.5、図3.4）。そこで本研究では、ランゲル山アイスコア中の年間鉄フラックスを、BS および DS の発生回数とそれぞれ比較した（図3.5）。その結果、年間鉄フラックスと BS の間には有意な相関は見られなかったが（図3.6左； $r = 0.42$, $P > 0.05$, $n = 11$ ）、年間鉄フラックスと DS の間には有意な相関が見られることがわかった（図3.6右； $r = 0.65$, $P < 0.05$, $n = 11$ ）。このことは、東アジア大陸で発生したより規模の大きいダスト発生イベントが、ランゲル山アイスコア中の鉄フラックスに影響していることを示唆している。

次に、輸送過程におけるデータとの比較を行うため、東アジア大陸で発生したダストの主な輸送経路のひとつである、日本で観測された黄砂の観測のべ日数を調べた（表3.6）。日本の気象庁は、全国 59 ヶ所の観測所で目視による黄砂観測を行っている。黄砂の観測のべ日数とは、その日に複数の観測所で黄砂現象が観測された場合、すべての観測所の数をカウントしたものである。したがって、黄砂の観測のべ日数は、日本で黄砂現象が確認された日数の他に、黄砂現象が及んだ範囲も含んだデータであり、間接的にダストの輸送（または発生）イベントの規模を反映していると考えられる。ランゲル山アイスコア中の年間鉄フラックスを、黄砂の観測のべ日数と比較した結果、2001年と2002年の鉄フラックスが大きかった時期や、1987年からさかのぼって鉄フラックスが上昇していく期間など、類似した傾向が見られることがわかった（図3.7）。両者の相関は、1981年~2003年の全期間において $r = 0.66$ ($P < 0.05$, $n = 22$)、上述した発生源のデータのある1993年~

2003年の期間において $r = 0.64$ ($P < 0.05$, $n = 11$) のそれぞれ有意な相関が見られることがわかった (図3.8) . このことは、東アジア大陸で発生した砂嵐によって日本にダストが飛来し、その後アラスカに到達して沈着していることを示唆している.

次に、沈着過程におけるデータとの比較を行うため、アラスカにおける降水量との関係を調べた. 春季 (2月~5月) の降水量を調べた. これは、大気から最も効率的にダストを除去し地表面に沈着させるのは、降水に伴う湿性沈着であると考えられているためである (e.g. Osada et al., 2011) . ランゲル山山頂氷河上で行われた積雪モニタリングの結果、ランゲル山で積雪が生じたときに、ランゲル山近傍の Cordova において強い降水が生じていたことが報告されている (Kanamori et al., 2008) . Cordova の春季 (2月~5月) の降水量 (e.g. Menne et al., 2012) を、ランゲル山アイスコア中の年間鉄フラックスと比較した結果、両者の間に有意な相関は見られないことがわかった (図3.9, 3.10) . Nishioka et al. (2011) 他では、海水への鉄の供給のうち、海洋起源のものは湧昇や混合によって中層から表層に連続的に供給されるのに対し、大気由来の鉄は短期間または突発的に供給されるものと想定された. しかし、先の解析の結果から、ランゲル山アイスコア中の鉄フラックス量は、東アジア大陸で発生するダストの量を主に反映していると考えられ、現地での湿性沈着を引き起こす降水量、すなわちイレギュラーな降水による沈着には依らないことが示唆される.

3-3. 海洋へのインパクト

今回明らかになった鉄フラックスが海洋に沈着した場合、海水中の溶存鉄濃度にどの程度の

影響があるのかを推定した。ただし、大気ダスト中の鉄の沈着過程、海洋中での鉄の挙動などは、未解明な要素が多分にあるため、現在推定されている緒条件を仮定した（図3.11）。まず、大気からの鉄の供給量は、平年の鉄フラックスとして、黄砂の当たり年である2001年と2002年の鉄フラックスを除外して平均した値と、最も鉄フラックスが大きかった2001年の値を、それぞれ仮定した。また、大気ダストに含まれる鉄のうち、海洋に沈着した後に海水に溶出する鉄の割合は、Ooki et al. (2009) によって報告されている 1.2 ~ 2.2 % を仮定した。鉄が沈着する海域は、東部北太平洋上の St. PAPA 周辺海域とし、同ステーションで観測された冬季の海洋表層の鉛直混合層の厚さ 80 m (Nishioka et al., 2001, 2007) の深さに均一に供給されるものとした。溶出した溶存態の鉄は冬季の間、混合層から除去されるに留まるものと仮定した。以上の仮定のもと、大気から海洋に鉄が沈着した場合の濃度を計算した結果、大気由来の鉄フラックスから海水中に供給される溶存鉄濃度は、平年で 0.009 nM ~ 0.075 nM、最も鉄フラックスが大きかった2001年で 0.072 ~ 0.134 nM と見積もられた。これは、Nishioka et al (2007) によって観測された同海域の海水中溶存鉄濃度の、それぞれ 8.2 ~ 68 % および 65.5 ~ 121.8 % に相当すると見積もられた。

3-4. 年間鉄フラックスの2000年問題

東アジア大陸での Dust storm の発生回数および日本での黄砂観測のべ日数を、ランゲル山アイスコア中の鉄フラックスと同時に比較したところ、発生源および輸送経路では2001年と2002年だけでなく、2000年も大規模なダストの発生、輸送イベントが発生していたことが示唆される一方、コア中の鉄フラックスはこれらを反映していないことがわかった（図3.12）。ここではその要因に

ついて考察する。考えられる可能性は3つあり、(1) 鉄濃度分析によるエラーの他に、輸送経路と沈着過程に関わる可能性として(2) 東アジア大陸で発生したダストがランゲル山には到達しなかった、または(3) ランゲル山上空に飛来したが沈着はしなかったことが考えられる。しかし、鉄濃度分析におけるエラーは鉄の汚染で起きうると考えられるが、鉄フラックスは低かった結果を考慮すれば、一つ目の可能性は除外してよいと思われる。そこで、二つ目と三つ目の可能性のうち、沈着過程については、上述のとおりランゲル山頂での降水の有無に関わらないことを示したものの、得られている気象条件は限られており、より詳細な考察が困難であるため、輸送経路の変化についての検証を行った。大気ダストの発生源と考えられた東アジア大陸の空気塊の輸送傾向を、NOAA HYSPLIT MODEL を用いて2000年～2002年のそれぞれ3月～5月を対象に、24 時間ごとの流跡線解析から求めた。ゴビ砂漠を始点とした前方流跡線解析の結果を図3.13に示す。空気塊は、日々ばらつきを持ちながらもおおむね東方へと輸送される傾向があることがわかった。また、日本上空を高頻度で通過し、北太平洋を経てランゲル山周辺域にも空気塊が輸送された傾向がみられた。しかし、年および月による空気塊の流れに明確な傾向の違いは見られなかった。一方、タクラマカン砂漠を始点として同様に前方流跡線解析(図3.14)を行ったところ、2001年と2002年はゴビ砂漠と同様、年および月による違いは見られなかったが、2000年は輸送経路がランゲル山の位置に引かれず、この場所に空気塊が流入しづらかった可能性が見出された。以上のことから、ランゲル山アイスコア中の鉄フラックスが2000年のみ低かった要因は、東アジア大陸からの空気塊の輸送経路の違いによる可能性が考えられる。

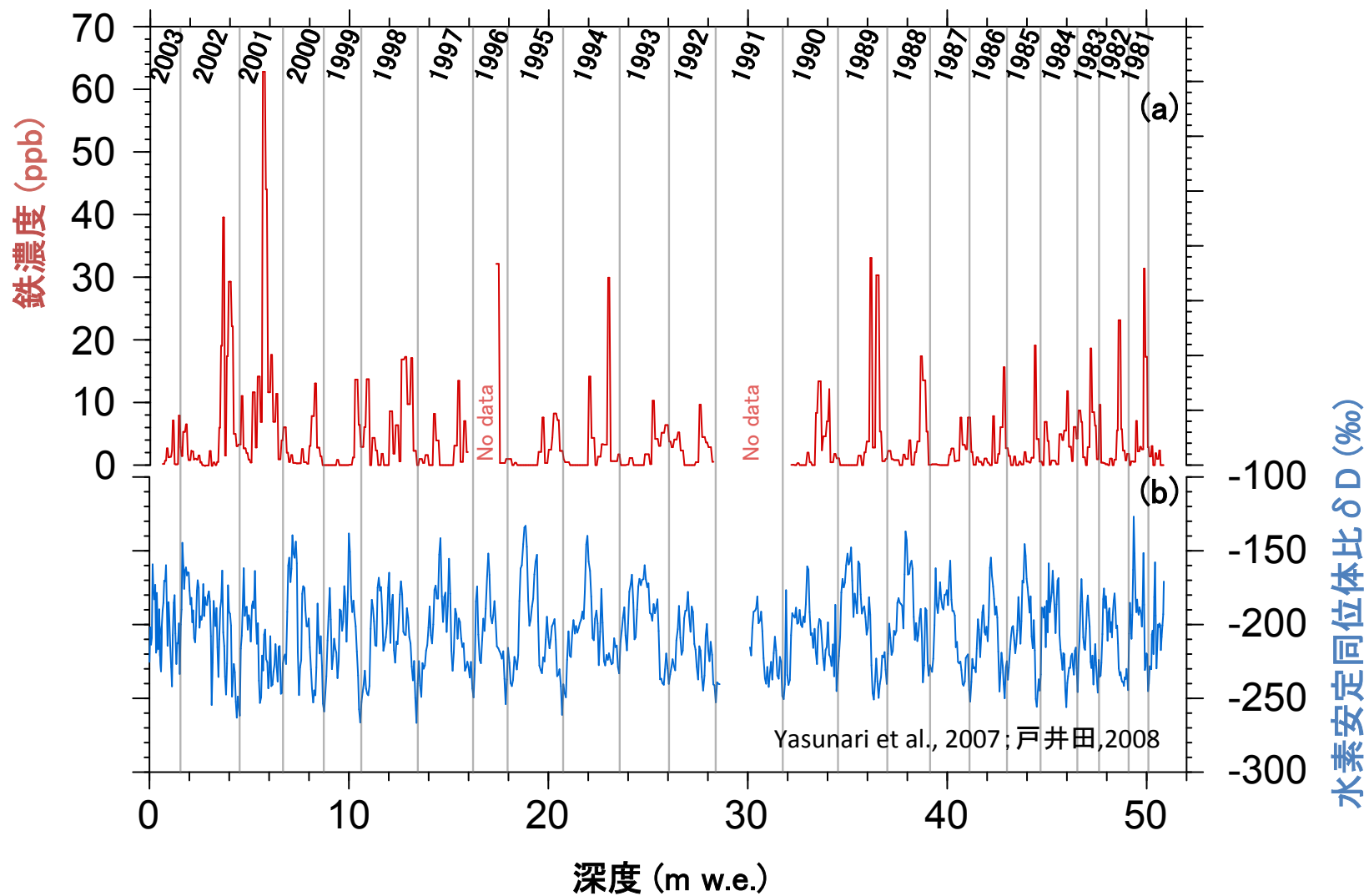


図 3.1 ランゲル山アイスコア中の鉄濃度プロファイル (a: 赤色実線) および水素安定同位体比プロファイル (b: 青色実線、Yasunari et al., 2007; 戸井田, 2008)

表 3.1 ランゲル山アイスコアから復元した大気由来の年別年間鉄フラックス.

年代	鉄フラックス (mg/m ² ・yr)	年代	鉄フラックス (mg/m ² ・yr)
2003	4.4	1991	-
2002	18.2	1990	6.6
2001	27.0	1989	12.5
2000	4.4	1988	6.1
1999	6.9	1987	3.7
1998	15.1	1986	3.4
1997	6.0	1985	3.6
1996	8.0	1984	4.7
1995	5.7	1983	5.6
1994	7.8	1982	7.1
1993	8.6	1981	8.7
1992	3.2		
平均年間鉄フラックス 8.1 (mg/m ² ・yr)			
2001年および2002年を除外した平均年間鉄フラックス 6.6 (mg/m ² ・yr)			

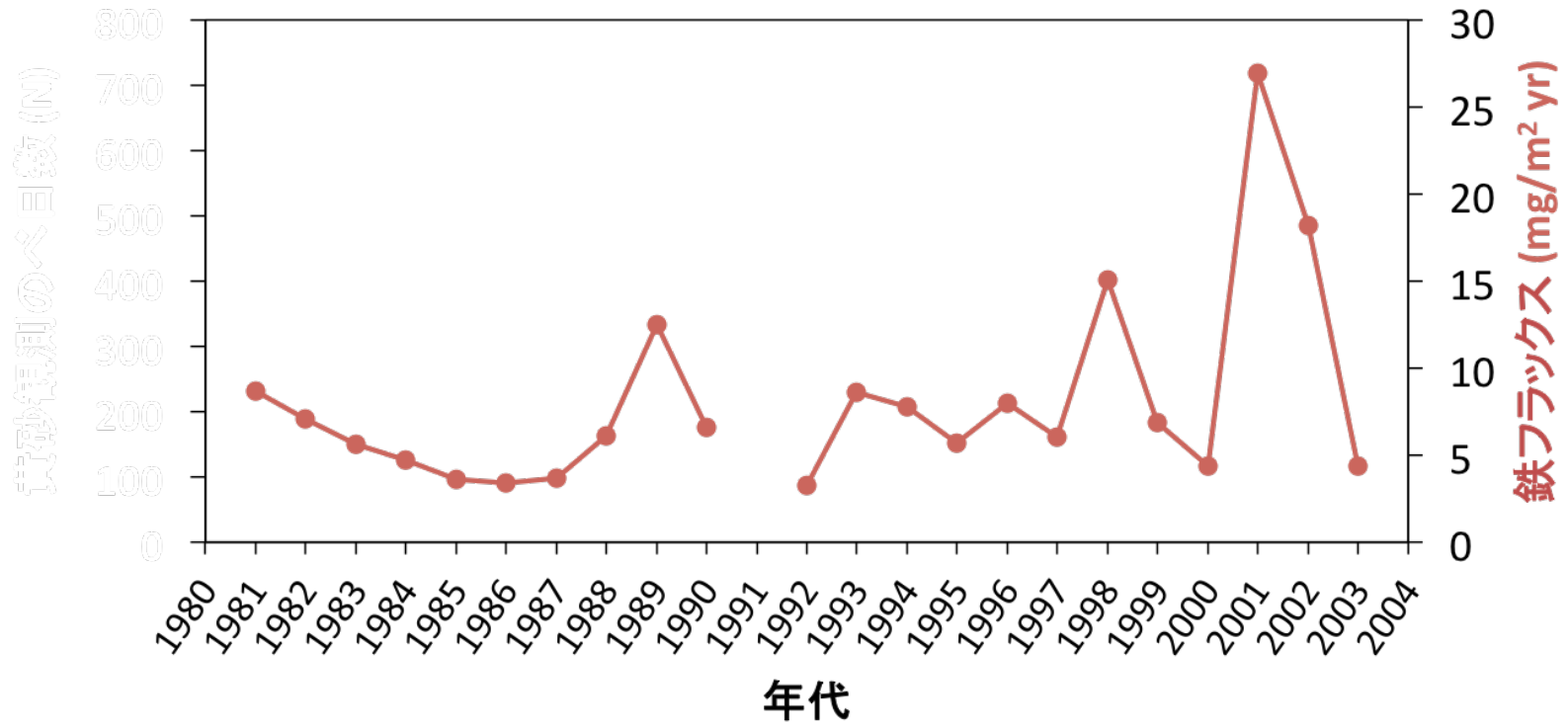


図 3.2 ランゲル山アイスコアから復元した年間鉄フラックスの経年変化.

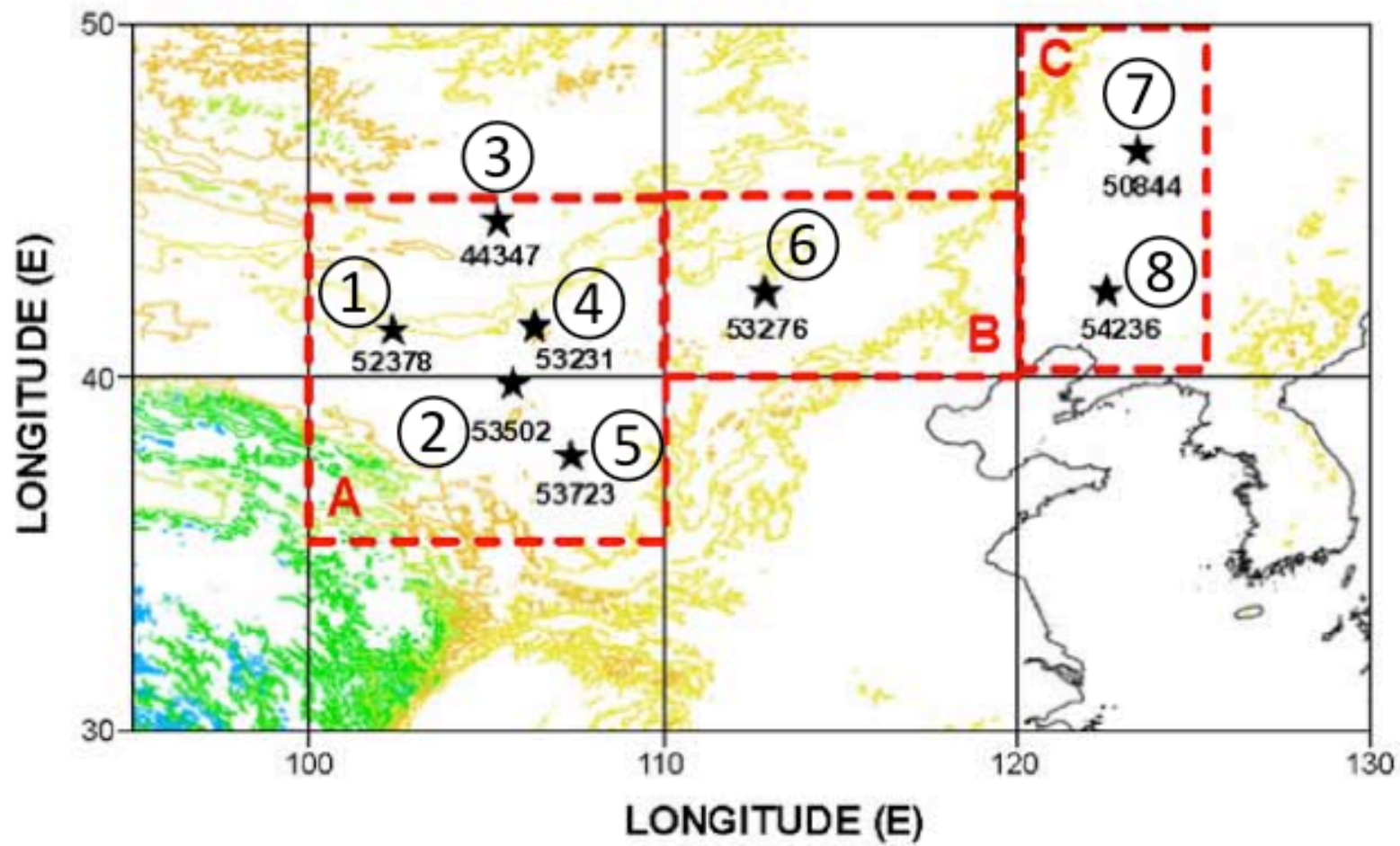


図 3.3 Dust storm および Blowing sand を観測した 8 ヶ所の観測所の位置 (Lim and Chun, 2006) .

表 3.2 観測8地点の位置.

	Station no.	Lat. (°N)	Lon. (°E)	Station name (nation)
①	52378	41.37	102.37	Guaizihu (China)
②	53502	39.78	105.75	Jartai (China)
③	44347	44.42	105.32	Tsogt-ovoo (Mongolia)
④	53231	41.45	106.38	Hails (China)
⑤	53723	37.78	107.4	Yanchi (China)
⑥	53276	42.4	112.9	Jurh (China)
⑦	50844	46.40	123.42	Tailai (China)
⑧	54236	42.42	122.53	Zhangwu (China)

表 3.3 ダスト現象に関わる気象コード (SYNOP reports).

Code	Symbol	Remarks
6	Ⓐ	Widespread dust in suspension in the air, not raised by wind at the time of observation
7	Ⓑ	風に巻き上げられたちりまたは砂
8	Ⓒ	Well-developed dust whirl(s) seen at the station during the preceding hour, but no dust storm or sand
9	Ⓓ	視程内または前1時間内の砂じん嵐
30	Ⓔ	弱または並の砂じん嵐。前1時間内にうすく
31	Ⓕ	弱または並の砂じん嵐。前1時間内変化なし
32	Ⓖ	弱または並の砂じん嵐。前1時間内に濃く
33	Ⓖ	強い砂じん嵐。前1時間内にうすくなった
34	Ⓖ	強い砂じん嵐。前1時間内変化なし
35	Ⓖ	強い砂じん嵐。前1時間内に濃くなった
98	Ⓗ	Thunderstorm combined with dust storm or sand storm at time of observation

表 3.4 Blowing sand (code #7) の年別発生回数.

Year	Meteorological stations							
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
1993	46	74	39	13	36	19	5	18
1994	28	48	21	15	30	16	18	12
1995	34	68	7	26	48	19	5	11
1996	27	71	14	29	33	6	15	13
1997	20	41	14	9	15	2	8	21
1998	28	84	19	29	20	10	16	18
1999	17	47	24	10	19	1	8	8
2000	19	56	22	35	38	26	8	25
2001	29	75	5	41	39	32	22	48
2002	10	68	13	21	25	25	11	56
2003	21	43	110	26	23	2	24	38
2004	15	18	67	25	39	2	21	61

表 3.5 Dust storm (code #9, #30-35) の年別発生回数.

Year	Meteorological stations							
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
1993	10	2	61	13	26	12	0	0
1994	23	6	40	12	17	4	0	0
1995	13	0	42	3	16	14	0	0
1996	6	0	51	5	9	1	0	0
1997	5	0	34	5	0	1	0	0
1998	12	1	49	6	14	2	0	3
1999	5	0	42	1	4	3	0	0
2000	15	4	140	6	21	17	0	1
2001	29	5	154	20	9	23	1	0
2002	19	3	77	14	7	44	2	0
2003	23	-	-	5	2	1	-	1
2004	10	4	27	6	3	3	-	-

(Lim and Chun, 2006)

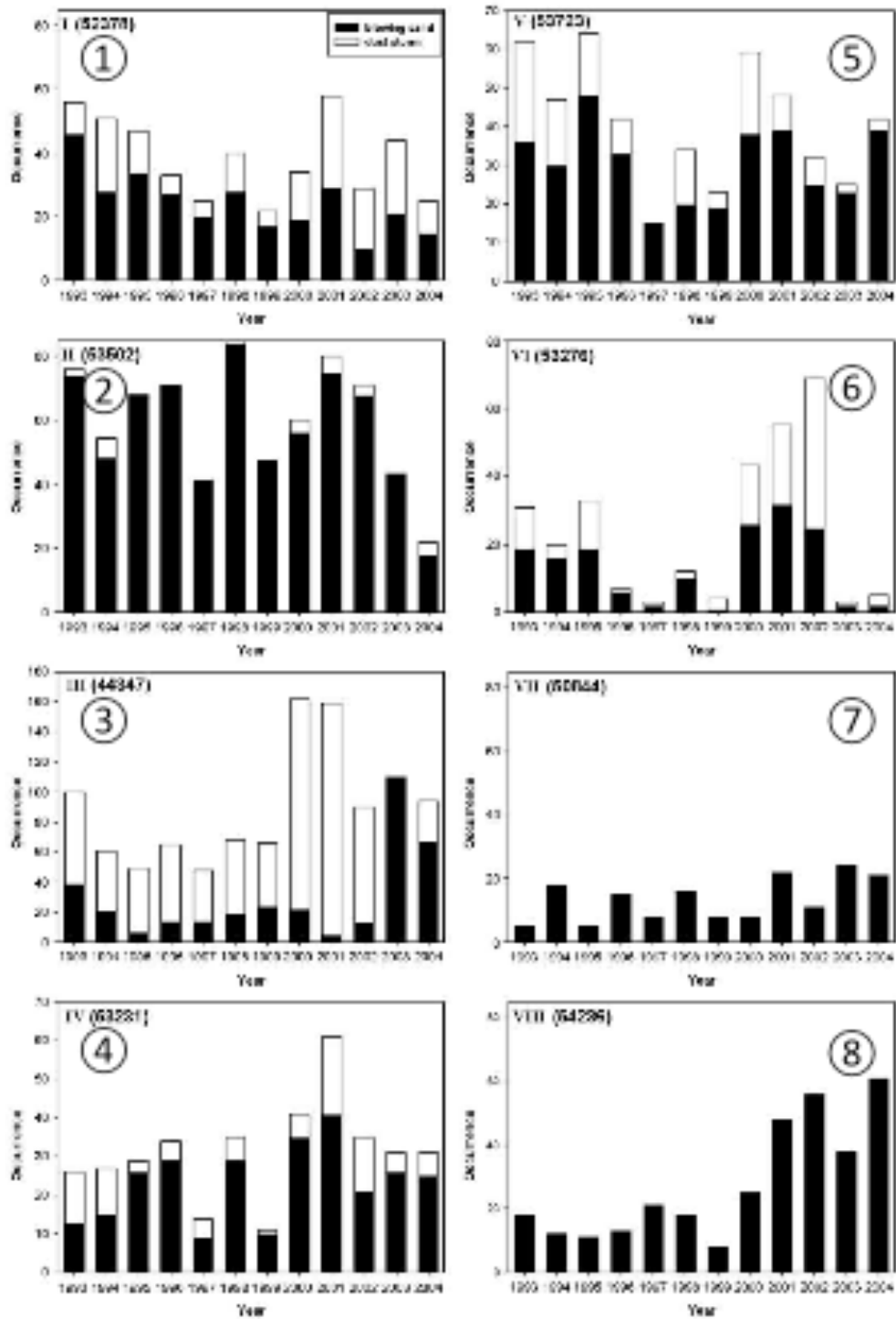


図 3.4 東アジア大陸 8 観測地点で観測された Blowing sand (黒色) および Dust storm (白色) の発生回数の経年変化 (Lim and Chun, 2006) .

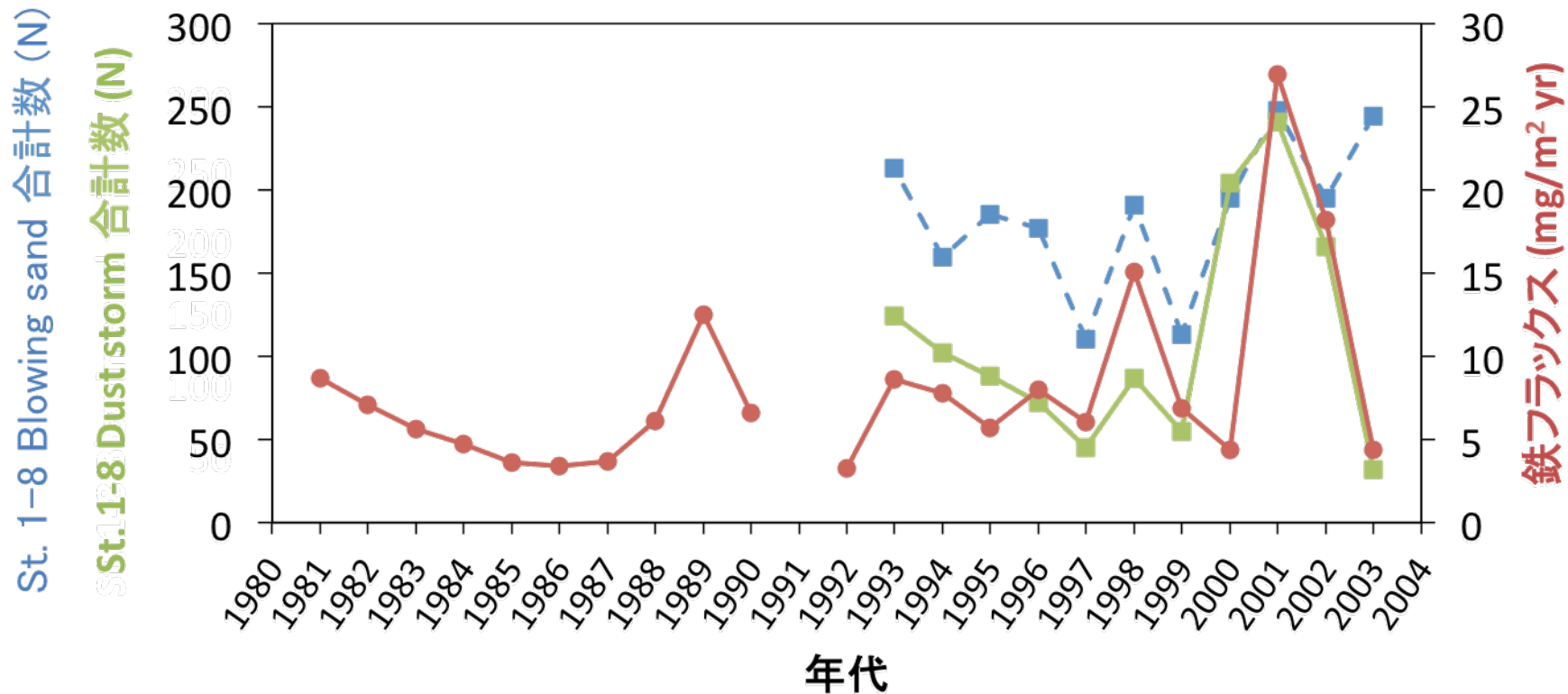


図 3.5 ランゲル山アイスコア中の年間鉄フラックス（赤色実線）、東アジア大陸で観測された Blowing sand（青色点線）および Dust storm（緑色実線）の発生回数の経年変化。

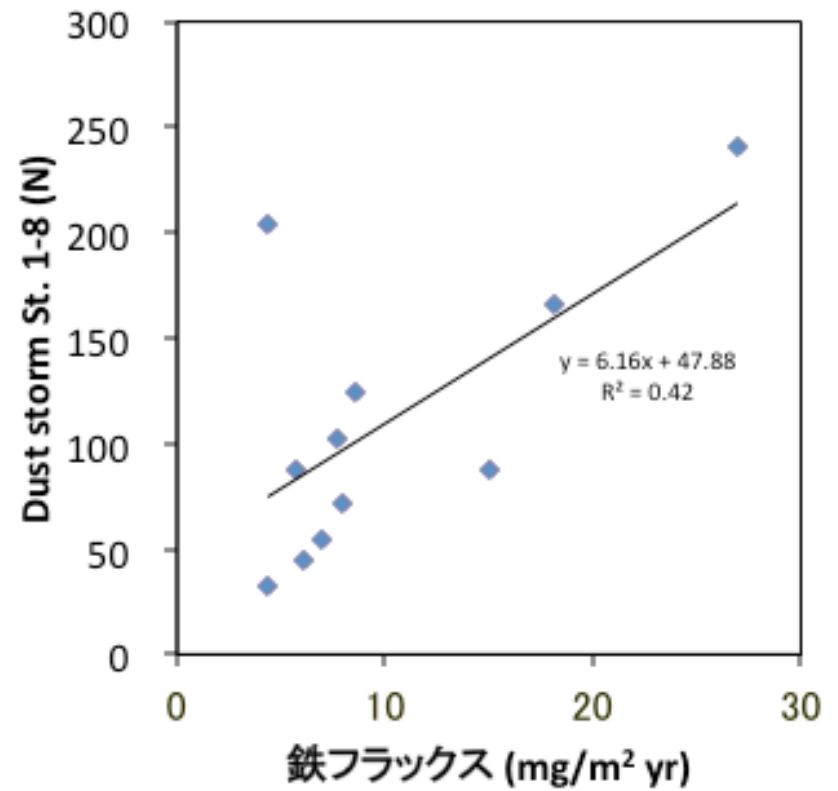
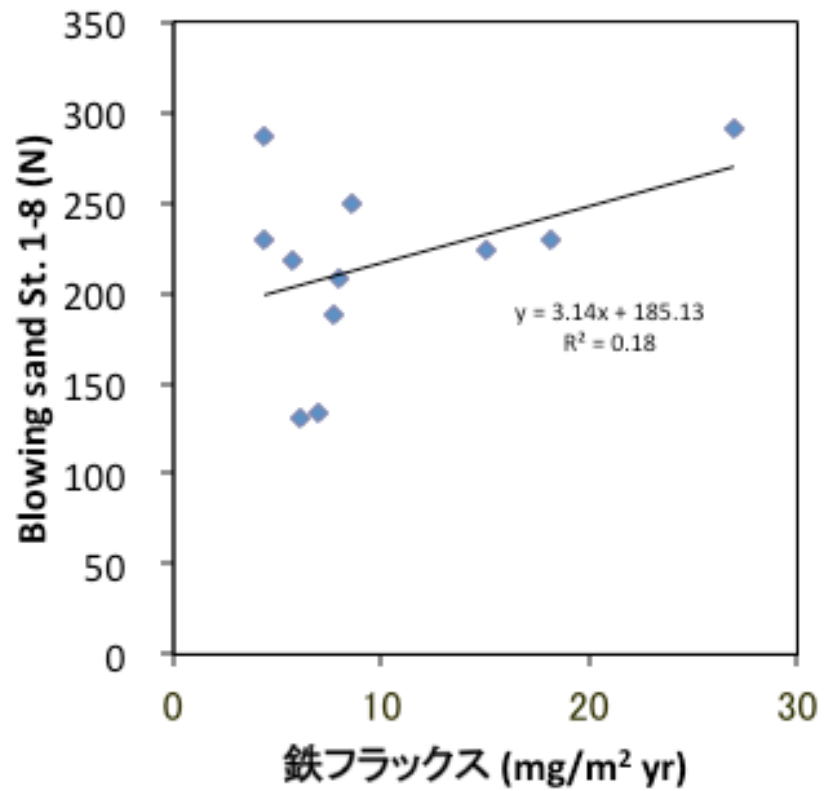


図 3.6 ランゲル山アイスコア中の年間鉄フラックスと東アジア大陸におけるBS (左) とDS (右) との相関。

表3.6 日本の全国 59 地点で観測された年別の黄砂観測のべ日数（気象庁）。

年代	黄砂観測 のべ日数 (N)	年代	黄砂観測 のべ日数 (N)
2003	96	1991	120
2002	727	1990	391
2001	499	1989	147
2000	454	1988	233
1999	165	1987	33
1998	190	1986	14
1997	70	1985	70
1996	213	1984	62
1995	72	1983	102
1994	240	1982	103
1993	176	1981	144
1992	119		

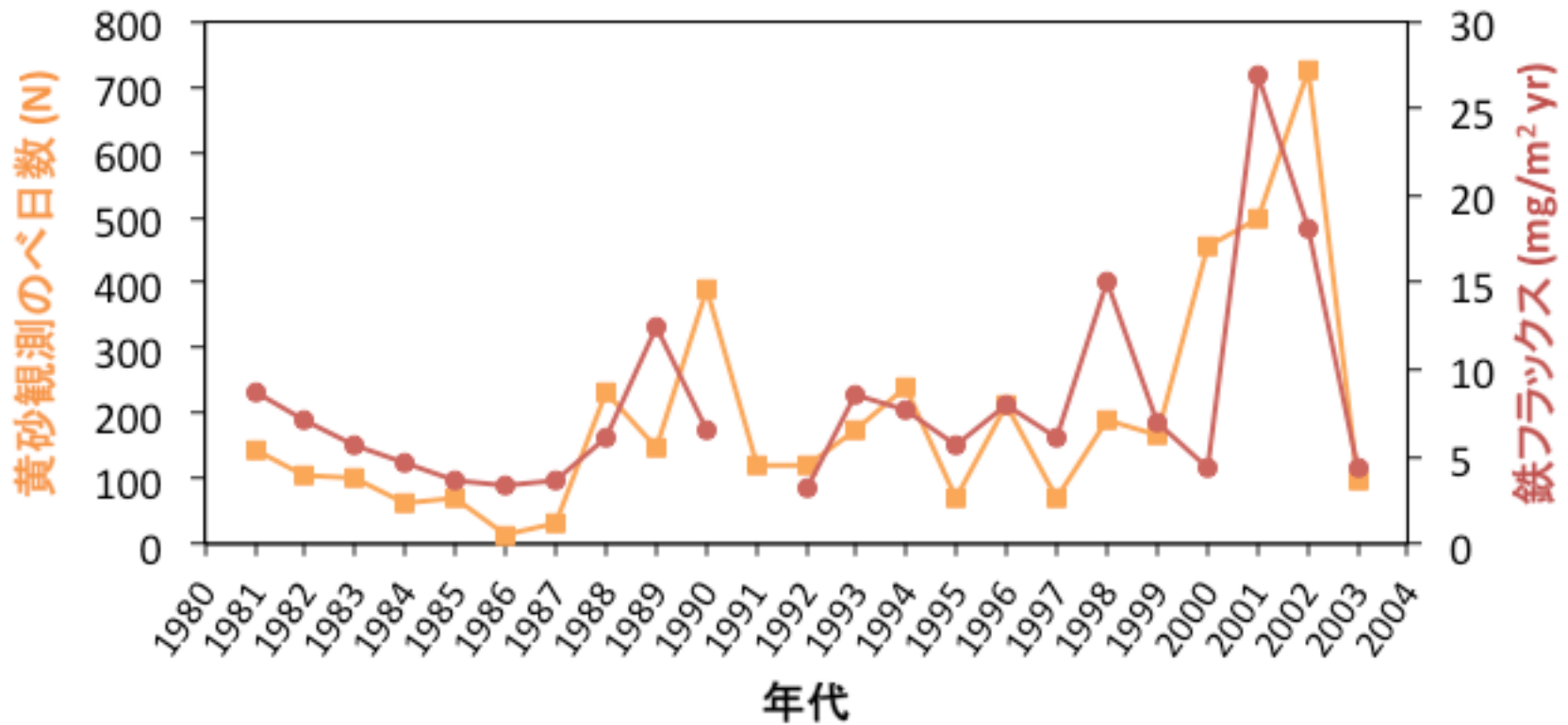


図 3.7 ランゲル山アイスコア中の年間鉄フラックス（赤色実線）および日本で観測された黄砂の観測のべ日数（橙色実線）の経年変化.

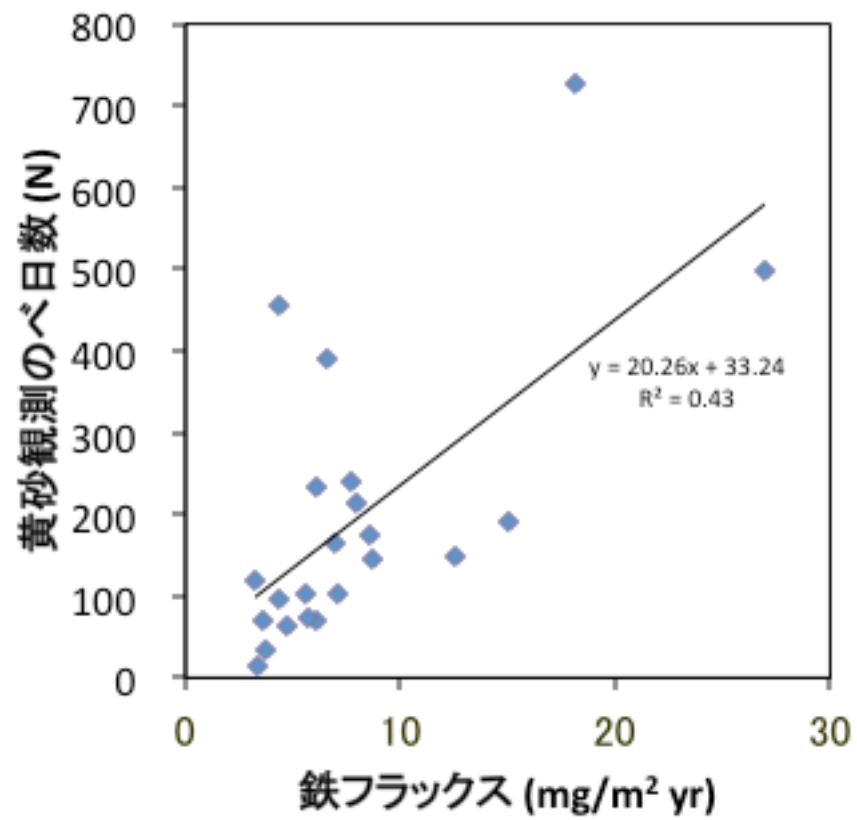


図 3.8 ランゲル山アイスコア中の年間鉄フラックスと日本における黄砂観測のべ日数との相関.

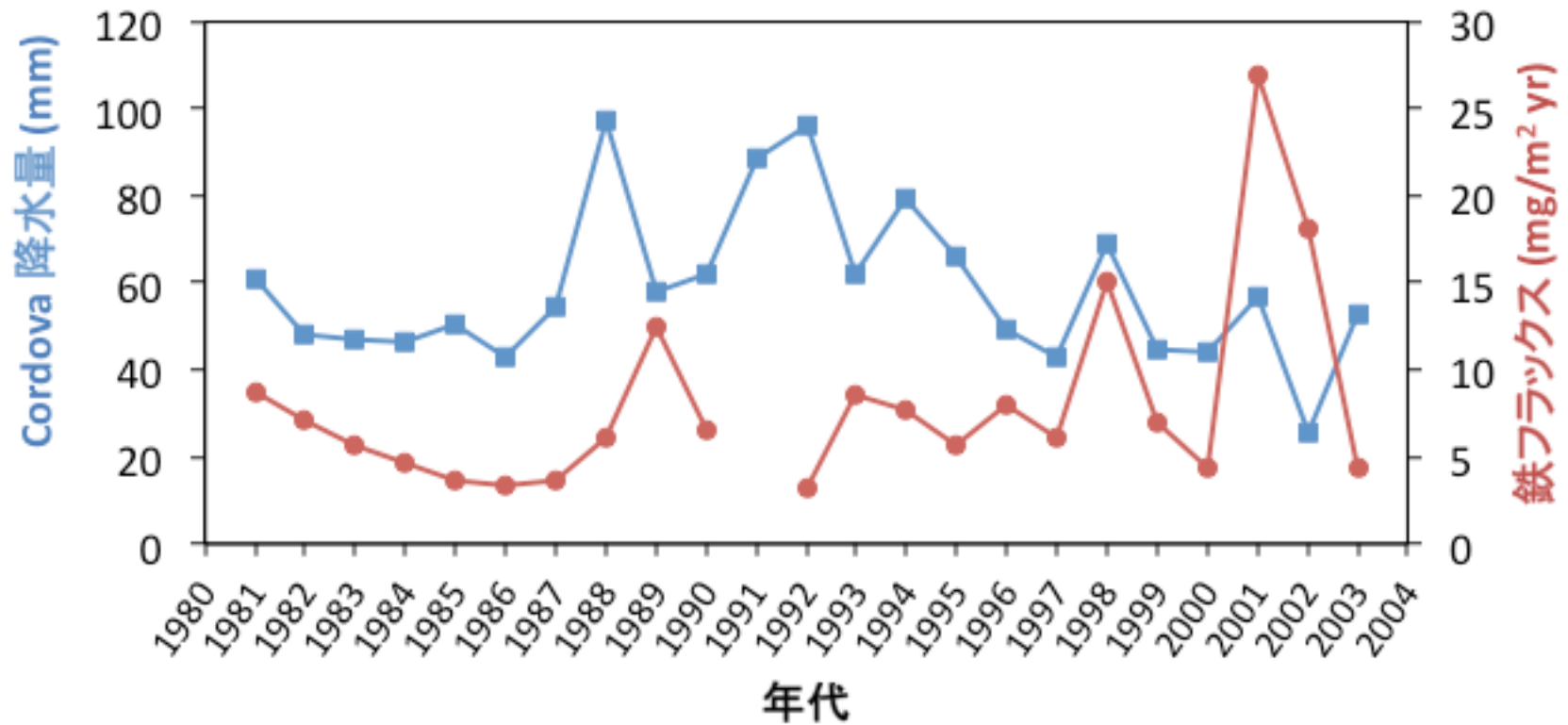


図 3.9 ランゲル山アイスコア中の年間鉄フラックス（赤色実線）および Cordova で観測された降水量（青色実線）の経年変化.

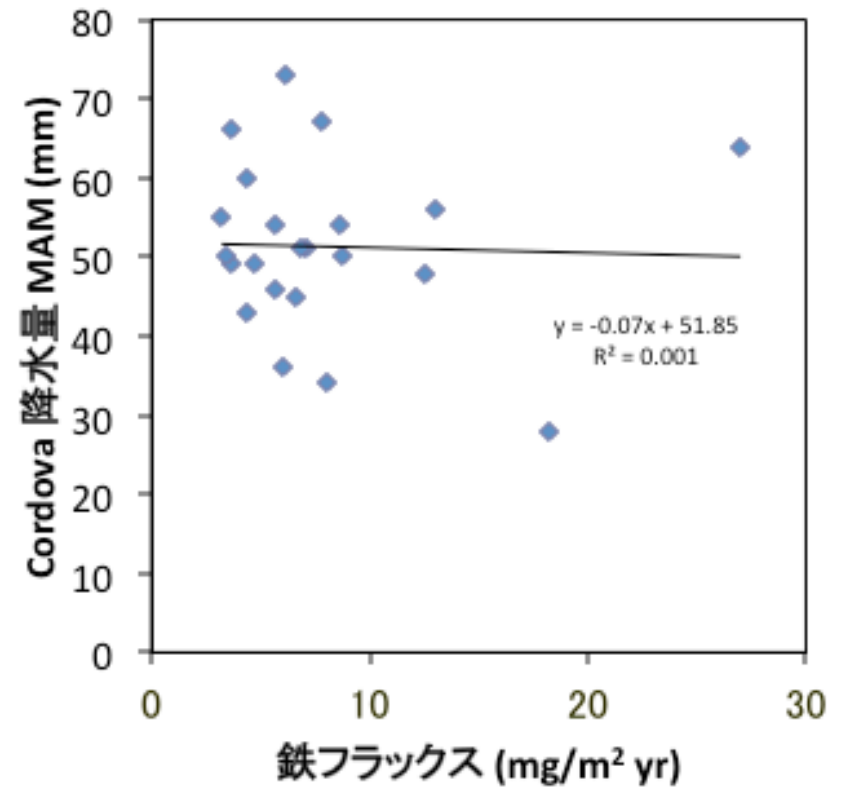
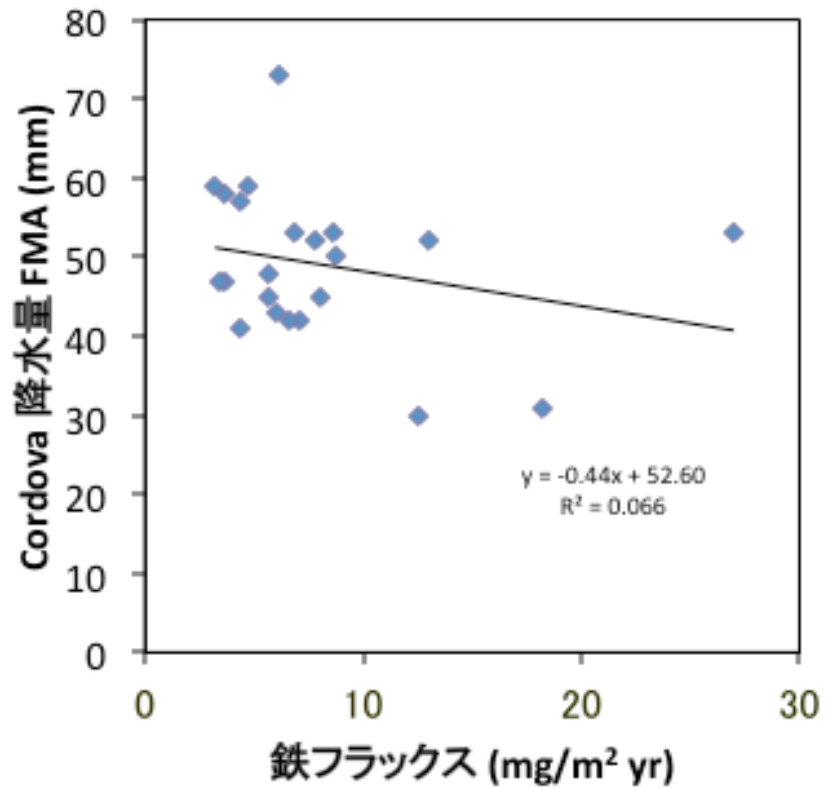


図 3.10 ランゲル山アイスコア中の年間鉄フラックスと Cordova の降水量 (左: 2月~4月、右: 3月~5月) との相関.

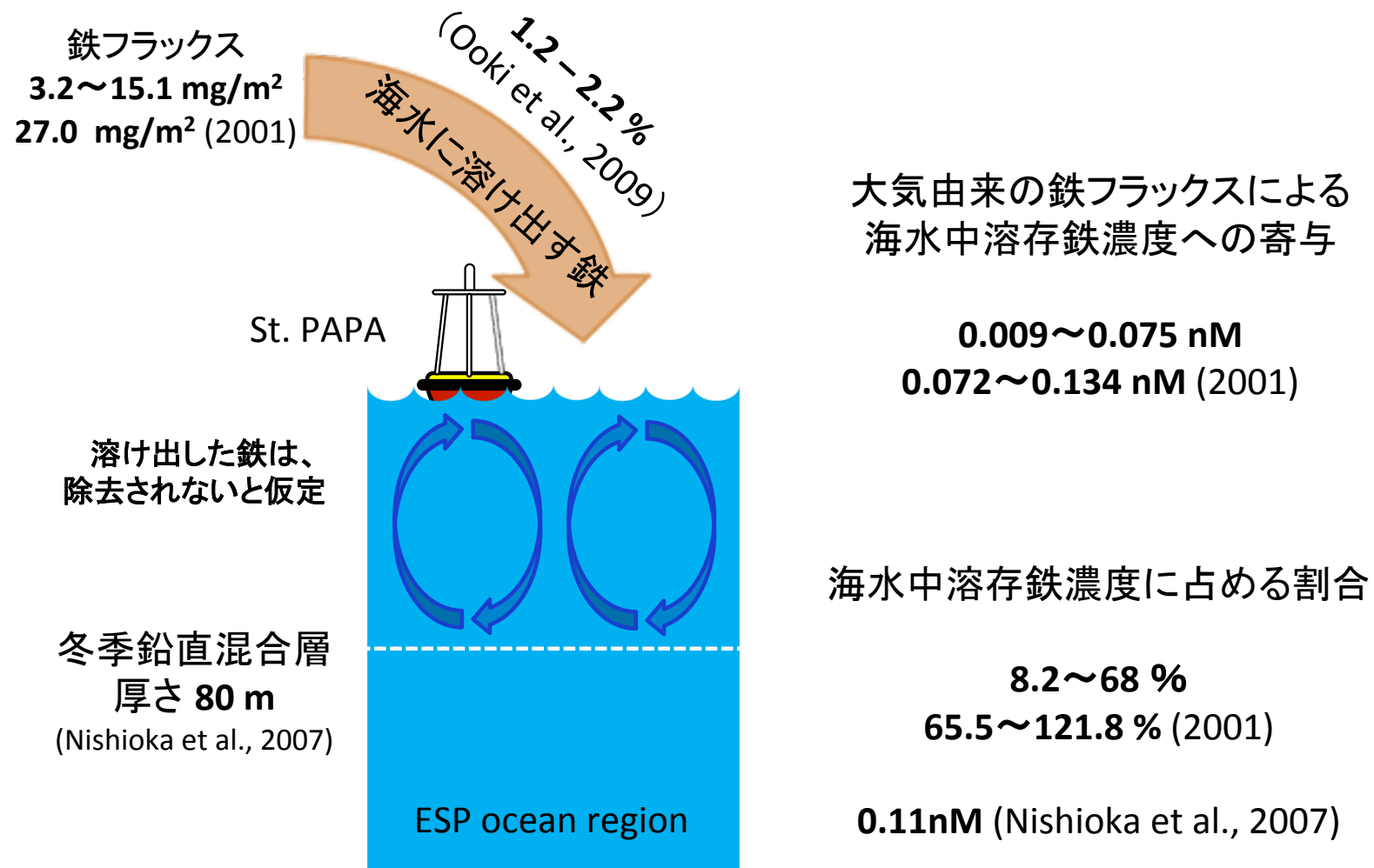


図 3.11 ランゲル山アイスコア中から復元した鉄フラックスを海洋に沈着させた場合の影響を考察した模式図.

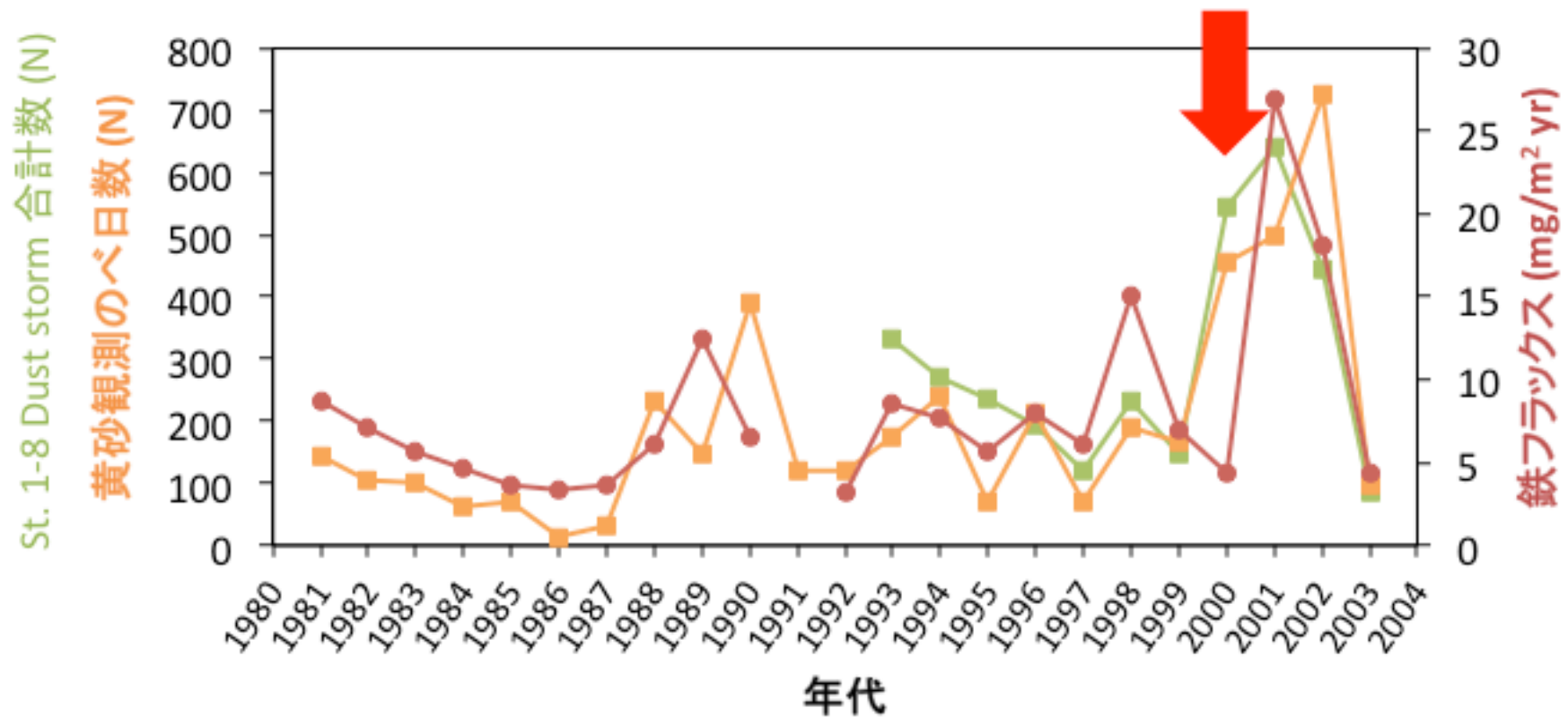


図 3.12 ランゲル山アイスコア中の年間鉄フラックス (赤色実線) および 東アジアで観測された Dust storm の発生回数 (緑色実線) および日本で観測された黄砂の観測のべ日数 (橙色実線) の経年変化.

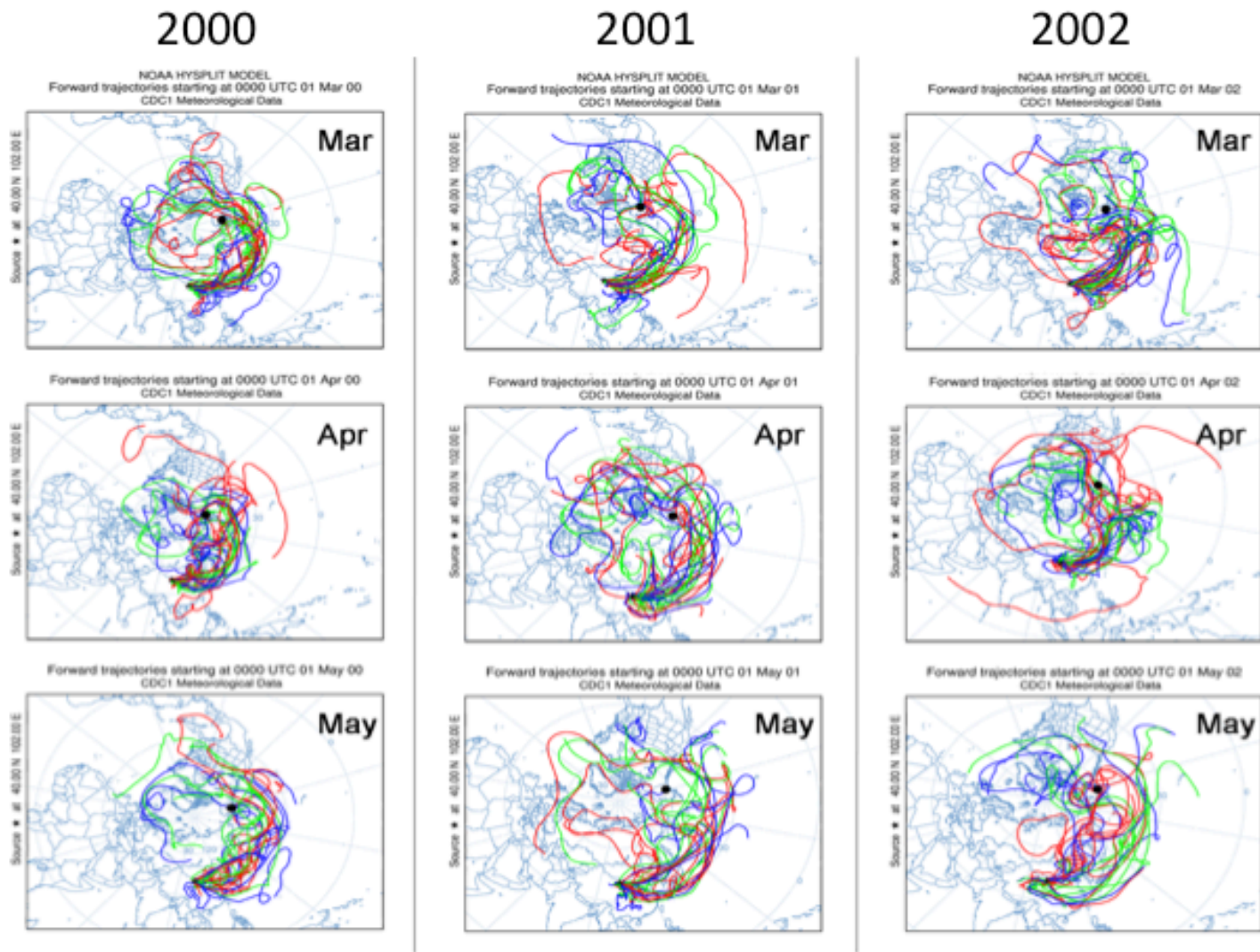


図 3.13 NOAA HYSPLIT MODEL によるゴビ砂漠を始点とした前方流跡解析 (黒色丸印はランゲル山の位置) .

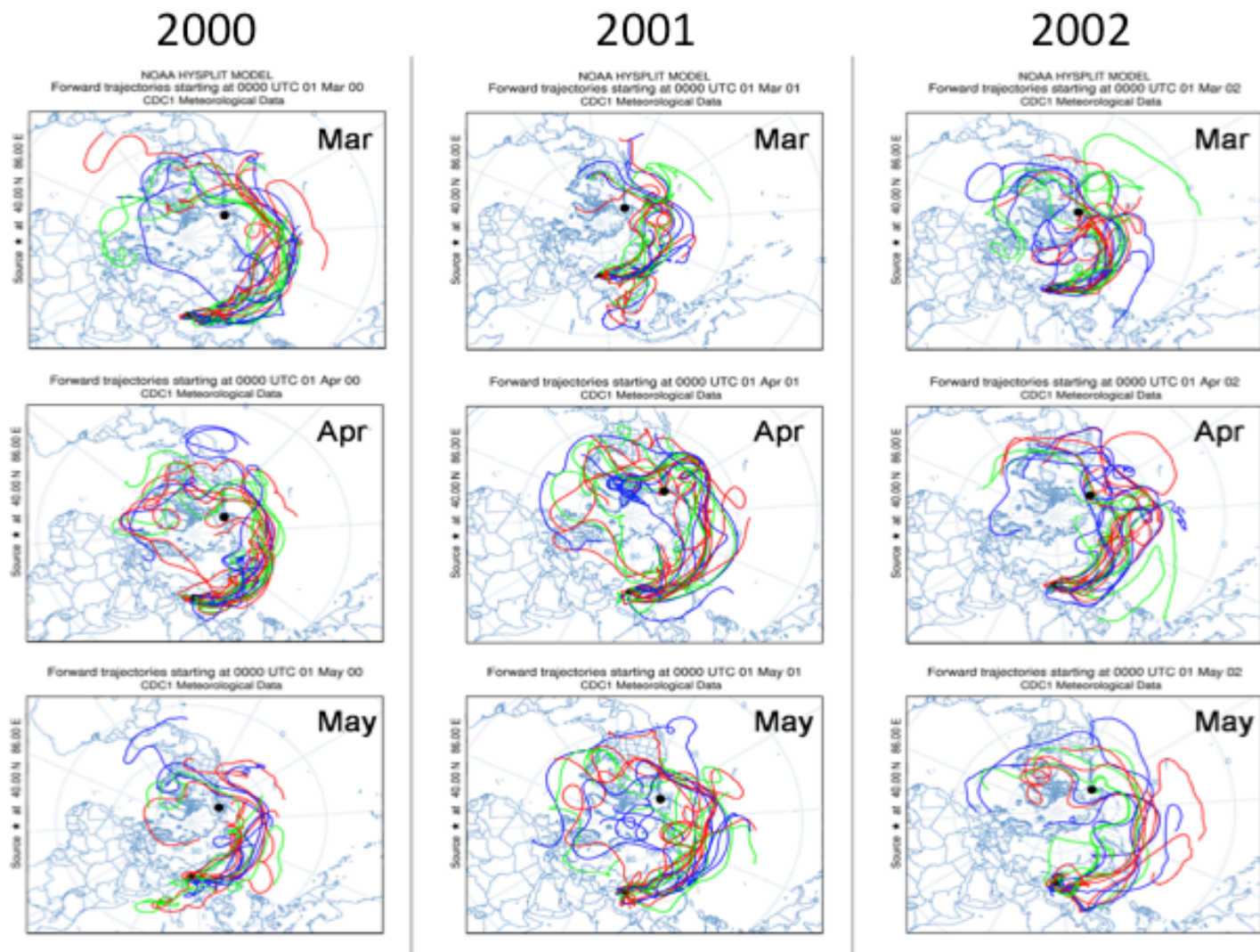


図 3.14 NOAA HYSPLIT MODEL によるタクラマカン砂漠を始点とした前方流跡解析（黒色丸印はランゲル山の位置）。

第 4 章

結果と考察 B

– アイスコア中の従来の陸域起源物質と鉄フラックス –

4-1. アイスコア中の従来の陸域起源物質の指標とその特徴

アイスコア研究において、陸域起源物質の指標としてこれまで主に非海塩性カルシウムイオンおよび不溶性固体微粒子が用いられてきた。試料中のカルシウム総量から海塩性のカルシウム量を除いた非海塩性カルシウムは、地殻または土壌を起源とする物質で、大気ダストの主要構成物質の一つである。アイスコア中の非海塩性カルシウムは、風によって陸域から巻き上げられた鉱物粒子が大気輸送され、氷河に沈着したものを起源とする。アイスコア中の非海塩性カルシウム濃度は、同コア中のナトリウムイオン濃度に標準海水のナトリウムイオンに対するカルシウムイオンの存在比を乗じたものを、カルシウムイオン濃度から差し引くことで求められる（式-1）。

$$\text{nss-}[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}} - [\text{Na}^{+}]_{\text{total}} \cdot \text{ss-}[\text{Ca}^{+}] / \text{ss-}[\text{Na}^{+}] \quad (1)$$

ランゲル山アイスコア中のカルシウムイオン濃度およびナトリウムイオン濃度は、アイスコアを深さ 50 ~ 100 mm 間隔で切り分け、セラミックナイフで周囲を削り落として汚染を除去し、常温で融解させて水サンプルにしたものを 0.45 μm のフィルターでろ過した後、イオンクロマトグラ

フィルターを用いて測定された。つまり、試料を融解させたときに溶け残った鉱物粒子はフィルターで除去される。したがって、鉱物粒子に含まれているカルシウムのうち、サンプル溶液中に溶出した化学成分は測定されるが、不溶性粒子として溶け残ったカルシウムは測定値に含まれない。

不溶性固体微粒子は、試料の融解処理時に溶解せずに残った固体の微粒子であり、レーザーパーティクルカウンターで計測される粒径 (0.52 ~ 10 μm) の粒子は、主に鉱物由来の粒子がその大半を占め、非海塩性カルシウムと同様地殻または土壌を起源とする物質である。ランゲル山アイスコア中の不溶性固体微粒子は、化学成分の測定と同様、アイスコアを深さ 50 ~ 100 mm 間隔で切り分け、セラミックナイフで周囲を削り落として汚染を除去し、常温で融解させて溶液状のサンプルに調製したものを、レーザーパーティクルカウンターを用いて、個数濃度として測定された。したがって、海塩のように融解時に溶液に完全に溶出する粒子は検出されず、不溶性固体微粒子として溶け残ったものが検出される。また、部分的に溶解するような粒子は、粒径が小さくなる可能性がある。

分析過程におけるこれらの特性から、測定される非海塩性カルシウムおよび不溶性固体微粒子は、必ずしも陸域起源物質の総量ではなく、これらの変動は大気から供給される陸起源物質の変動を直接捉えているとは限らない。なお、本研究で測定されている鉄濃度は先に述べたように、酸添加処理によってサンプル中の鉄の 90 % 以上が検出されると考えられ、鉄濃度の変動は含まれる陸域起源の鉄の量の変動にほぼ等しい。しかし、鉱物粒子の起源が異なるなど鉱物粒子中の鉄含有量が変化した場合は、測定される鉄濃度が変化するため、鉄濃度の変動が陸域起源物質の総量の変化ではない場合も生じる。

4-2. 非海塩性カルシウムフラックス

図4.1にランゲル山アイスコア中の非海塩性カルシウム (nss-Ca^{2+}) の年間フラックスの変動を示す。これを同コア中の鉄の年間フラックスとの間に有意な相関はみられなかった (図4.2) 。 1980年代は両者に類似の傾向が見られるが、1990年代では非海塩性カルシウムフラックスのみが増加し、2001年以降では非海塩性カルシウムフラックスのみが減少することがわかった。両者はいずれも陸域起源物質の指標として用いられているが、これらの時系列変化に違いが見られる要因として、

(1) 非海塩性カルシウムフラックスが増加する期間と減少する期間で、アイスコア中に含まれるダストの鉱物組成または起源が変化した、(2) 鉄フラックスは酸添加処理によってほぼ全量が検出されているのに対し、非海塩性カルシウムフラックスは水サンプルに溶出した成分のみを検出していることによる違いが現れている、可能性が考えられる。(1)の可能性については、第3章で考察したようにランゲル山アイスコア中の鉄フラックスが全期間を通して主に東アジア大陸で発生したダスト由来のものであると考えられることから、その鉱物組成や発生源が大きく変化したことは考えにくい。したがって(2)の可能性を考慮する場合、非海塩性カルシウムの溶出過程に最も影響を与えると考えられるのは、共存する酸性物質による水サンプルの pH の変化である。図4.3に、ランゲル山アイスコア中の非海塩性硫酸イオン (nss-SO_4^{2-}) および硝酸イオン (NO_3^-) を合わせた (以降、酸性物質と記す) 年間フラックスを、非海塩性カルシウムイオンの年間フラックスと比較した時系列プロファイルを示す。ここで、酸性物質のフラックスは、含まれる水素イオンの指標として考えるために、非海塩性硫酸イオンは硝酸イオンに対して 2 倍として合算した。酸性物質の年

間フラックスは、非海塩性カルシウムイオンの年間フラックスの経年変化とよく一致する傾向を示した。非海塩性カルシウムイオンの年間フラックスに対する酸性物質の相関係数は、 $r = 0.88$ ($p < 0.01$, $n = 23$) だった (図4.4)。したがって、アイスコア中により高濃度で酸性物質が共存すると、サンプル溶液中の pH が低下して炭酸カルシウムがより多く溶出し、見かけ上、測定される非海塩性カルシウムイオン濃度の上昇が起こる可能性が示唆される。すなわち、先述したようにアイスコア中の非海塩性カルシウムイオンは従来、陸域起源物質の指標と考えられてきたが、ランゲル山アイスコアにおける非海塩性カルシウムの年間フラックスの変化は、共存する酸性物質から供給される水素イオンの年間フラックスの変化を反映したものであると考えられる。ただし、氷期-間氷期サイクルのような長期の時間スケールにおいては、アイスコア中の非海塩カルシウムイオン濃度は10倍以上の差を持つ変動を示す、共存する酸性物質による影響を考慮せずとも陸域起源物質の指標として考えることができる。また、共存する酸性物質による pH の低下は、試料処理や分析過程においてのみ起こるとは限らない。東アジア大陸で発生したダストが輸送される際、森林火災や化石燃料の燃焼によって放出された酸性物質が大気中で鉱物粒子と反応し、輸送中に鉱物粒子中のカルシウムが可溶性への変態が進行する可能性も考えられる。以上のことから、人為起源物質が混入する場合や、年々~数十年規模の時間スケールにおいて、アイスコア中の陸域起源物質の指標として非海塩カルシウムイオンを用いる際には、共存する酸性物質の影響に留意する必要がある。

4-3. 不溶性固体微粒子濃度および粒径分布

図4.5に、Yasunari et al. (2007) によって測定されたランゲル山アイスコア中の不溶性固

体微粒子の体積濃度の時系列プロファイルを示す。不溶性固体微粒子の体積濃度の時系列変化を鉄濃度の時系列変化と比較すると、それぞれのピークの位置および振幅はよく一致することがわかった。また、不溶性固体微粒子の体積濃度における年別の粒径分布を見ると、いずれの年でも粒径 2.82 ~ 4 μm を谷間に小粒径側と大粒径側にそれぞれ山を持つ二峰性を示すことがわかった (図4.6 ~ 図4.8)。また、いずれの年でも小粒径側の山よりも大粒径側の山が大きいことがわかった。

粒径分布の谷間の粒径 2.82 ~ 4 μm を境に小粒子と大粒子に二分し、それぞれの体積濃度の時系列変化を見ると、小粒子は春季に高くなる明瞭な季節変化を持ち、濃度約 10000 ~ 100000 $\mu\text{m}^3/\text{mL}$ で推移していることがわかった (図4.9)。大粒子は、小粒子同様春季に高くなる明瞭な季節変化を持ち、濃度約 100000 $\mu\text{m}^3/\text{mL}$ 前後で推移していることがわかった (図4.10)。ここで、小粒子に対する大粒子の割合を Coarse dust index (以降、CDI と記す) として定義し、その経年変化を図4.11に示す。CDI と鉄濃度の時系列変化を比較すると、鉄濃度のピークが見られる深度におおむね CDI のピークも見られることがわかった。以上のことから、アイスコア中の不溶性固体微粒子の体積濃度は、小粒子に比べ大粒子が優位であり、鉄を含むアイスコア中の鉱物粒子由来の化学成分の濃度は、大粒子の寄与が卓越していると考えられる。また、2001年や2002年のように鉄濃度の顕著なピークが見られる深度では、CDI も顕著なピークを示す。このことから、東アジア大陸でより規模の大きなダスト発生イベントが発生すると、より多くの大粒子がランゲル山に輸送されることが示唆される。

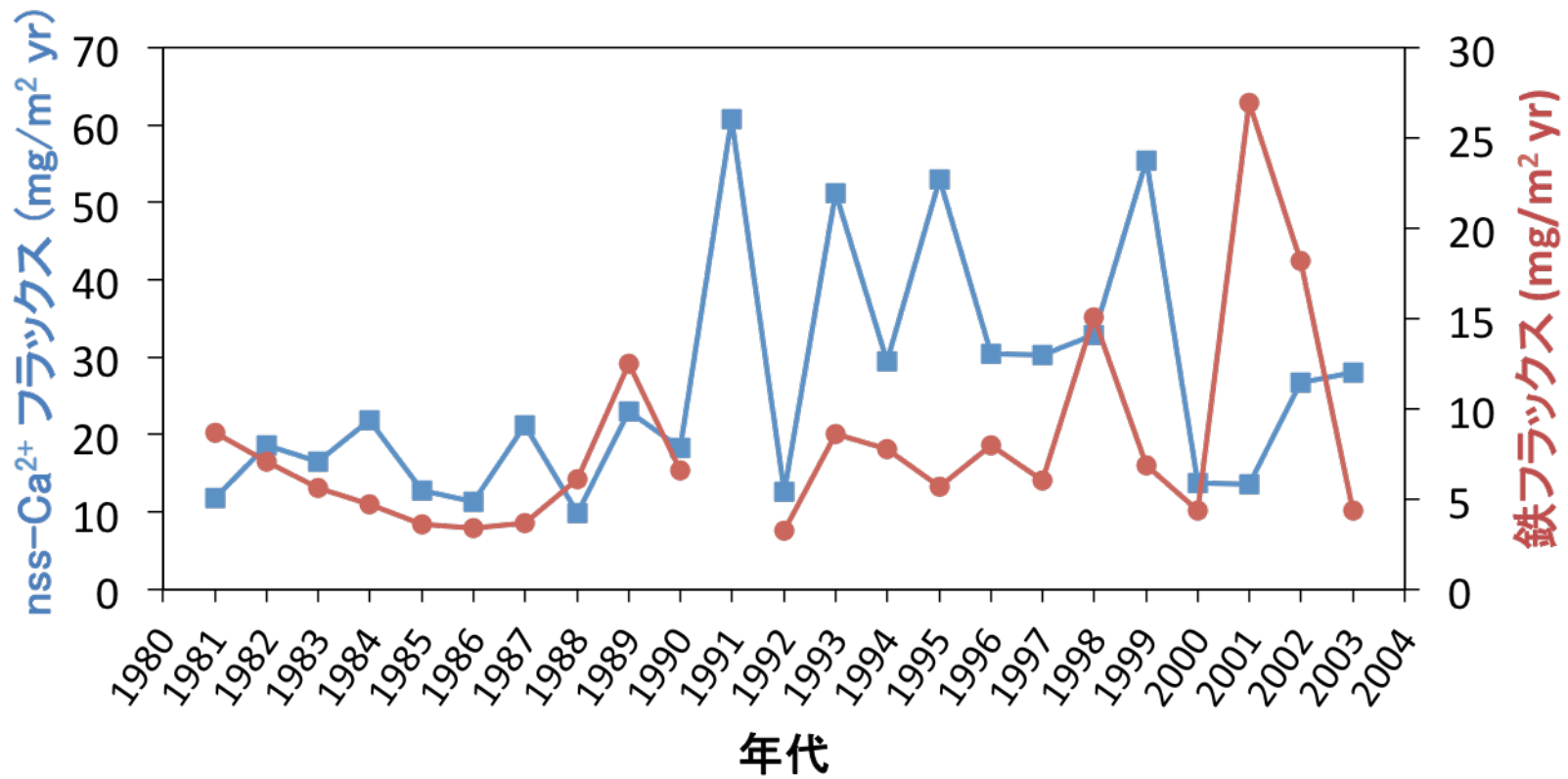


図 4.1 ランゲル山アイスコア中の年間鉄フラックス（赤色実線）および 非海塩性カルシウム（青色実線）の経年変化.

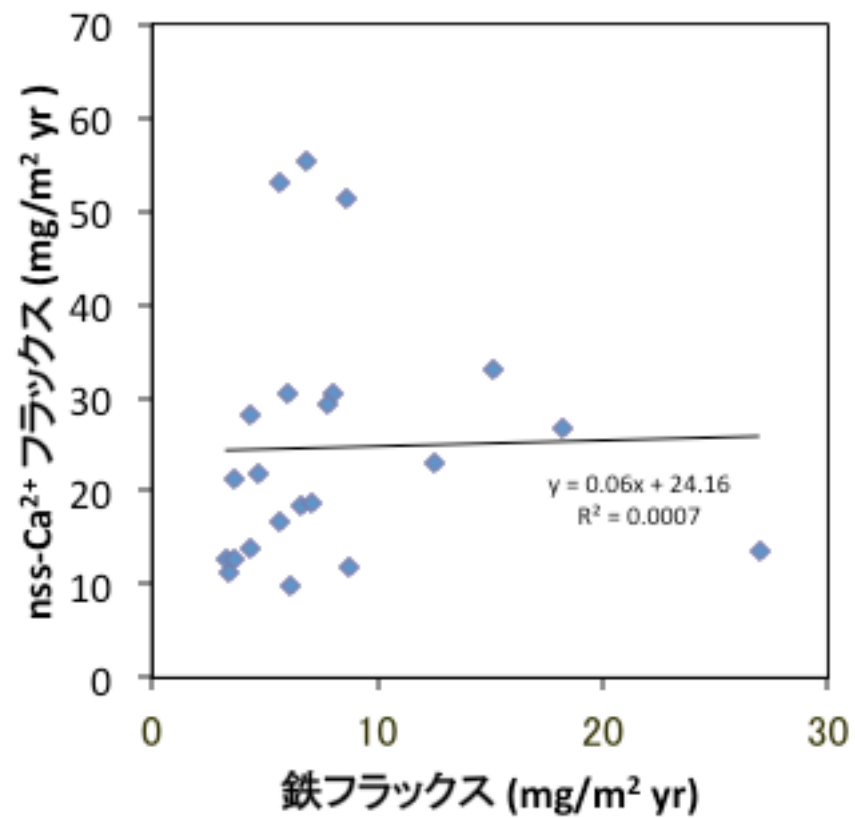


図 4.2 ランゲル山アイスコア中の年間鉄フラックスと年間非海塩性カルシウムフラックスとの相関.

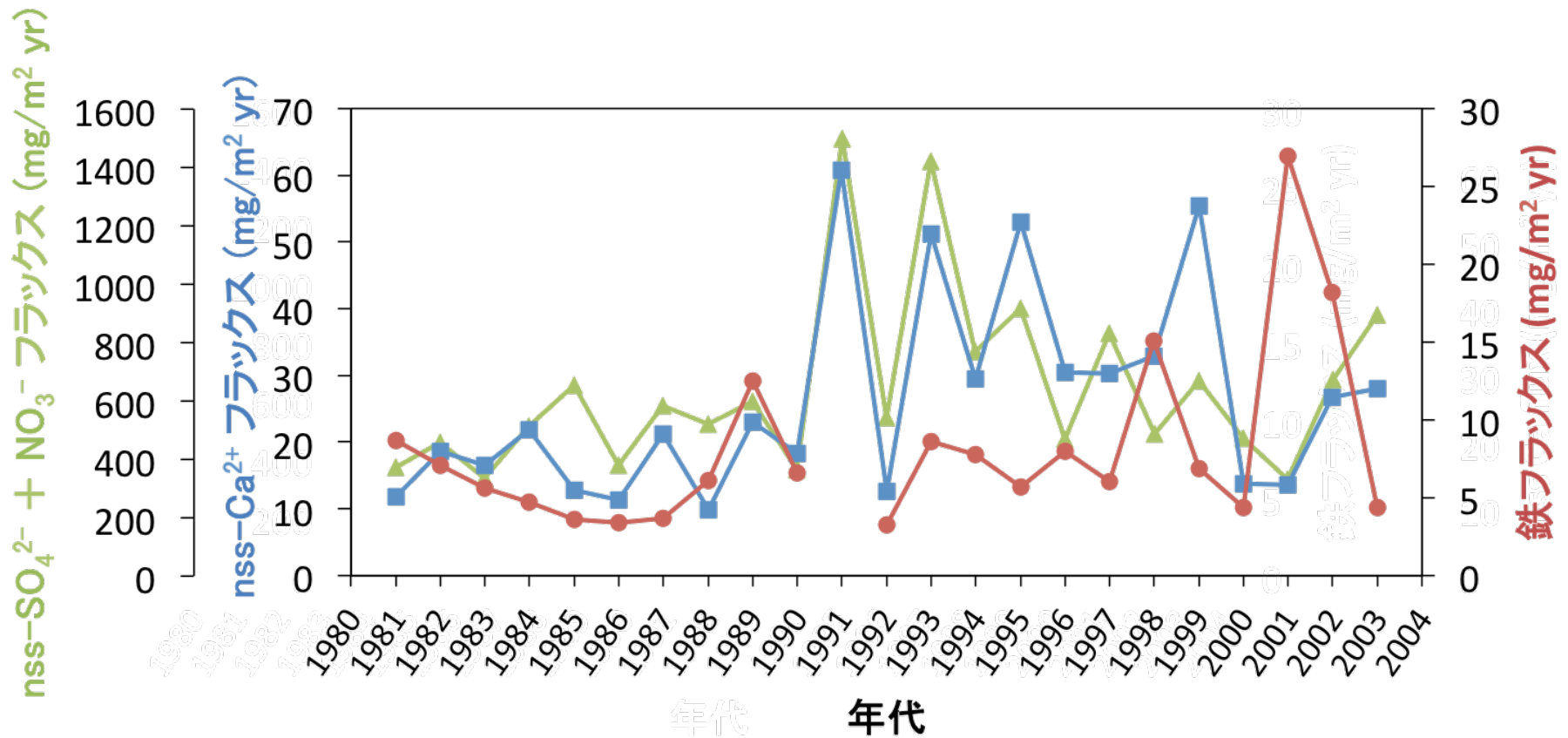


図 4.3 ランゲル山アイスコア中の年間鉄フラックス（赤色実線）、年間非海塩性カルシウムフラックス（青色実線）および年間非海塩性硫酸フラックス（緑色実線）の経年変化。

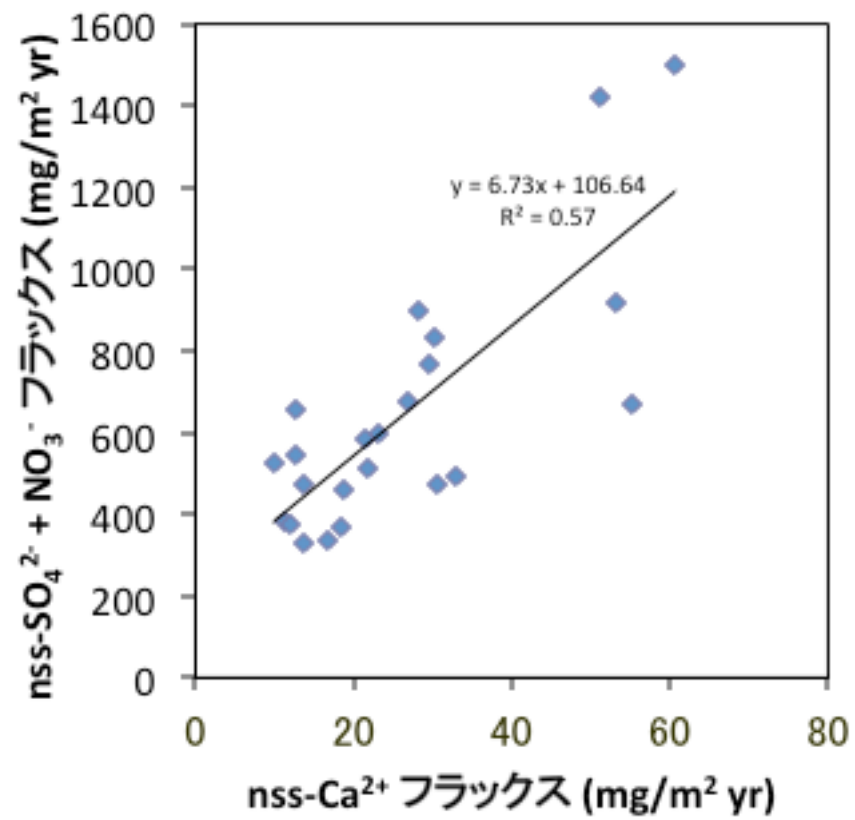


図 4.4 ランゲル山アイスコア中の年間非海塩性カルシウムフラックスと年間非海塩性硫酸フラックスとの相関.

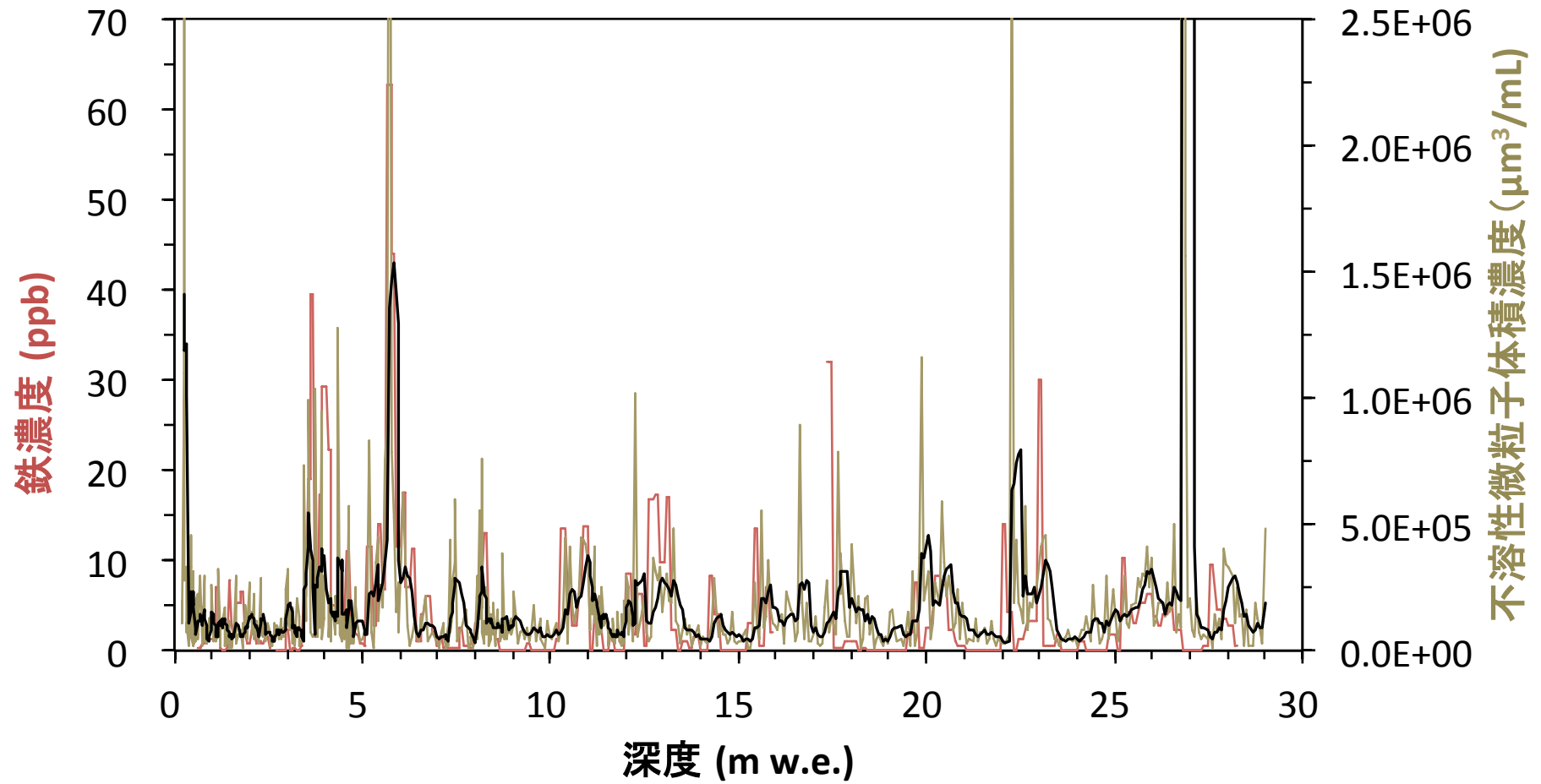


図 4.5 ランゲル山アイスコア中の鉄濃度プロファイル（赤色実線）、不溶性固体微粒子体積濃度（茶色実線）およびその 5 データ移動平均（黒色実線）。

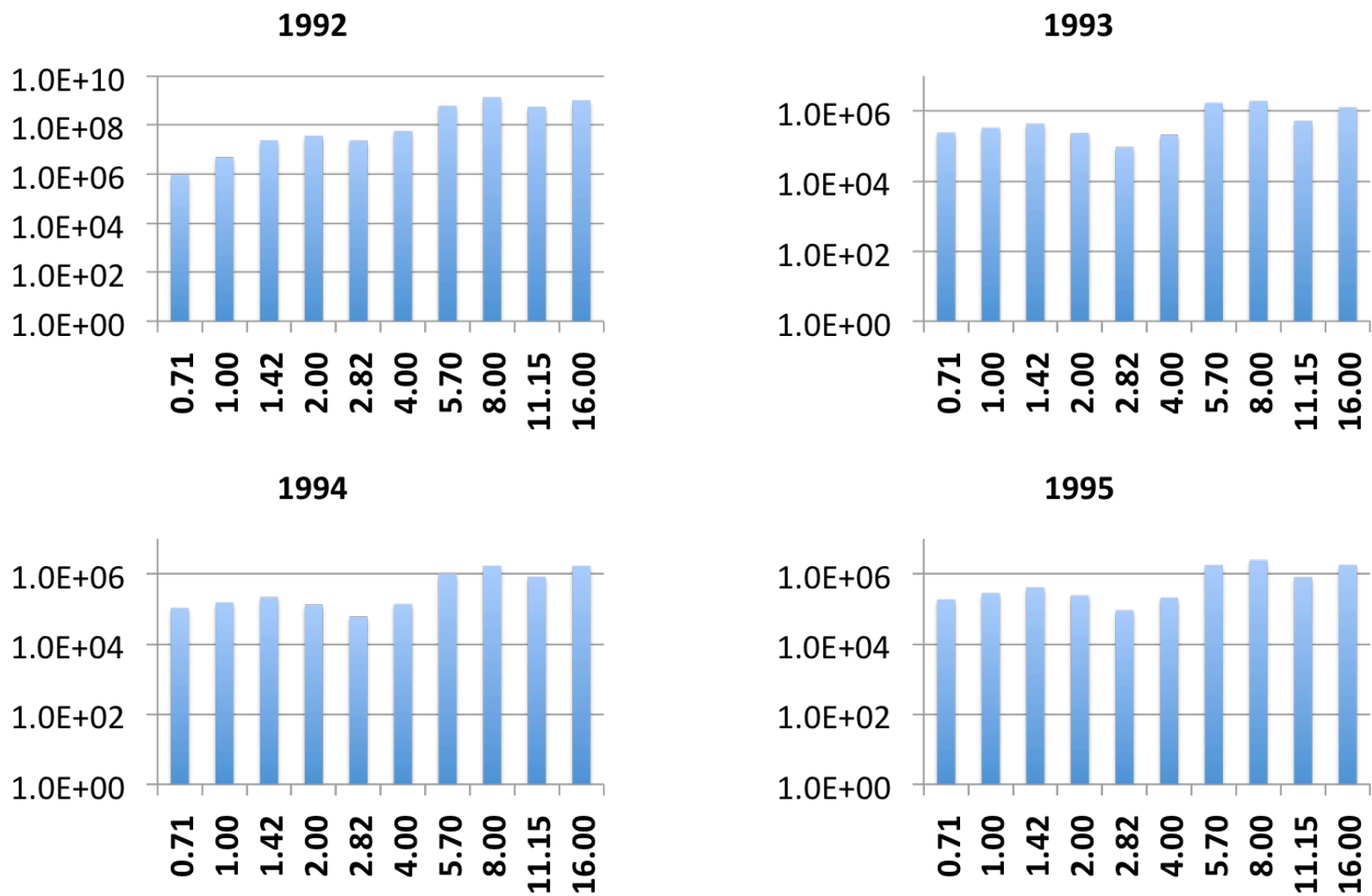


図 4.6 ランゲルアイスコア中の不溶性固体微粒子の体積換算の年別粒径分布 (1992年~1995年) .
縦軸は体積 (μm³/mL) 、横軸は粒径 (μm) .

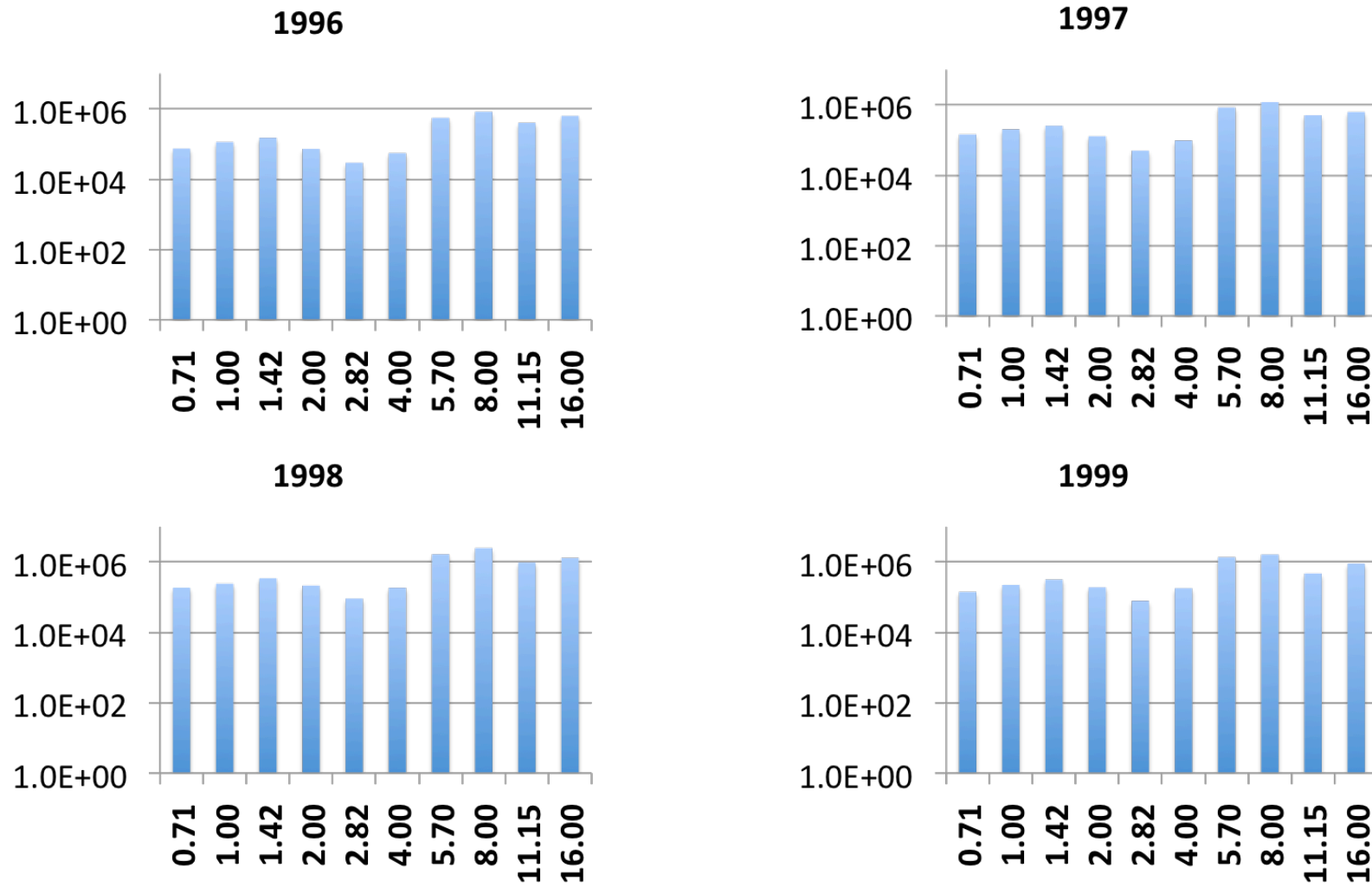


図 4.7 ランゲルアイスコア中の不溶性固体微粒子の体積換算の年別粒径分布 (1996年~1999年) .
縦軸は体積 (μm³/mL) 、横軸は粒径 (μm) .

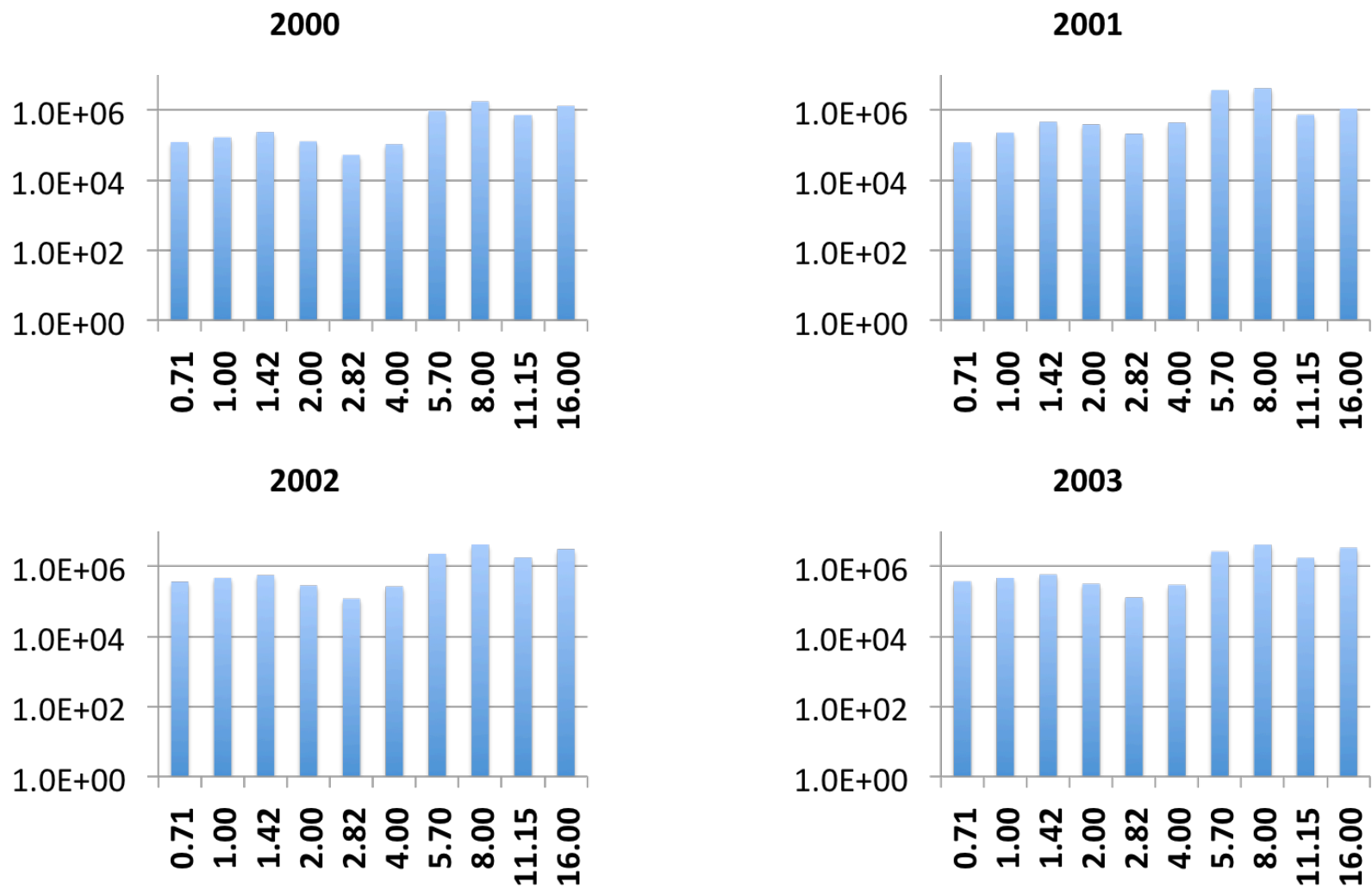


図 4.8 ランゲルアイスコア中の不溶性固体微粒子の体積換算の年別粒径分布（2000年～2003年）.
縦軸は体積 (μm³/mL)、横軸は粒径 (μm) .

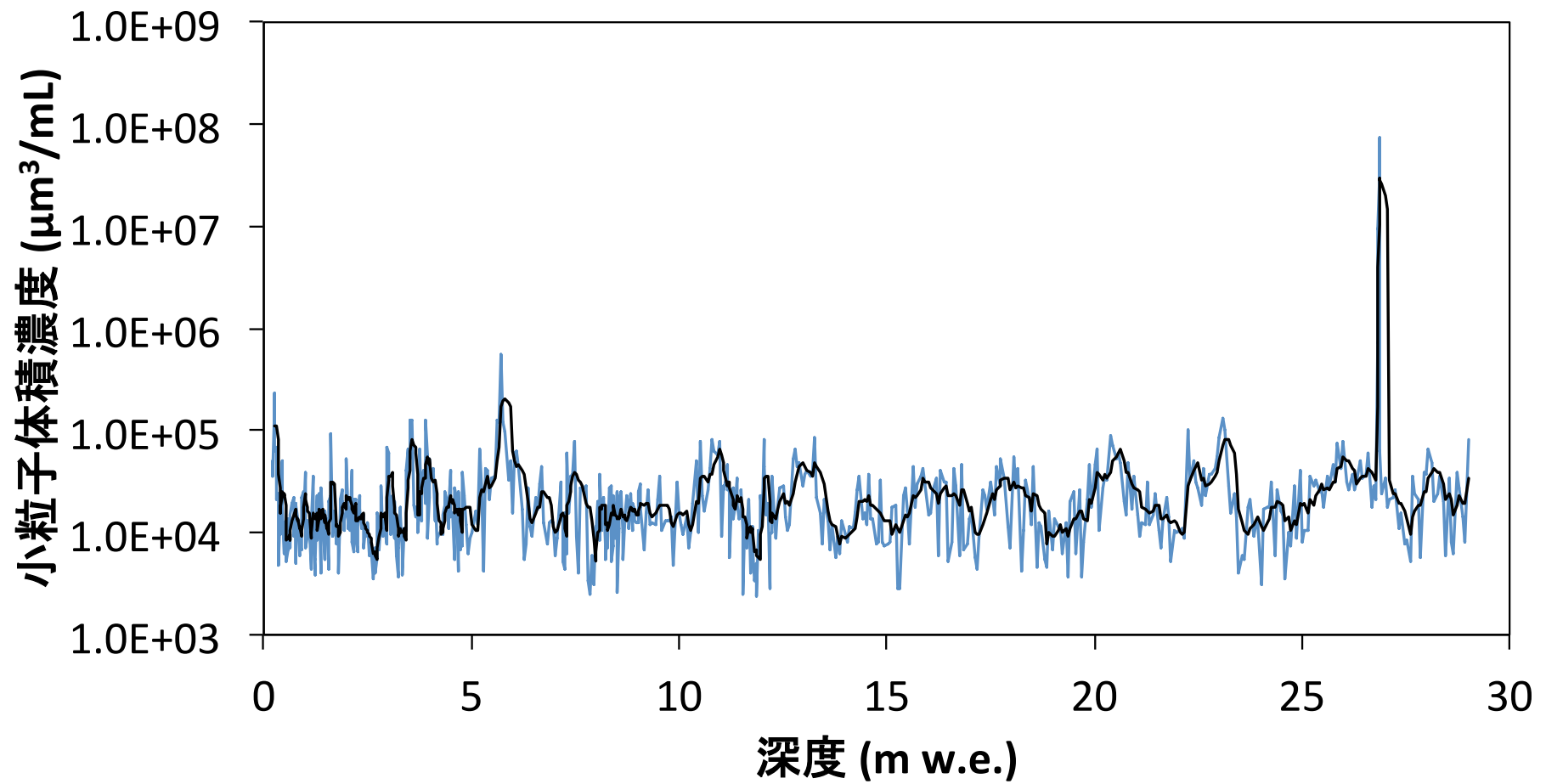


図 4.9 不溶性固体微粒子の小粒子の体積濃度（青色実線）およびその 5 データ移動平均（黒色実線）。

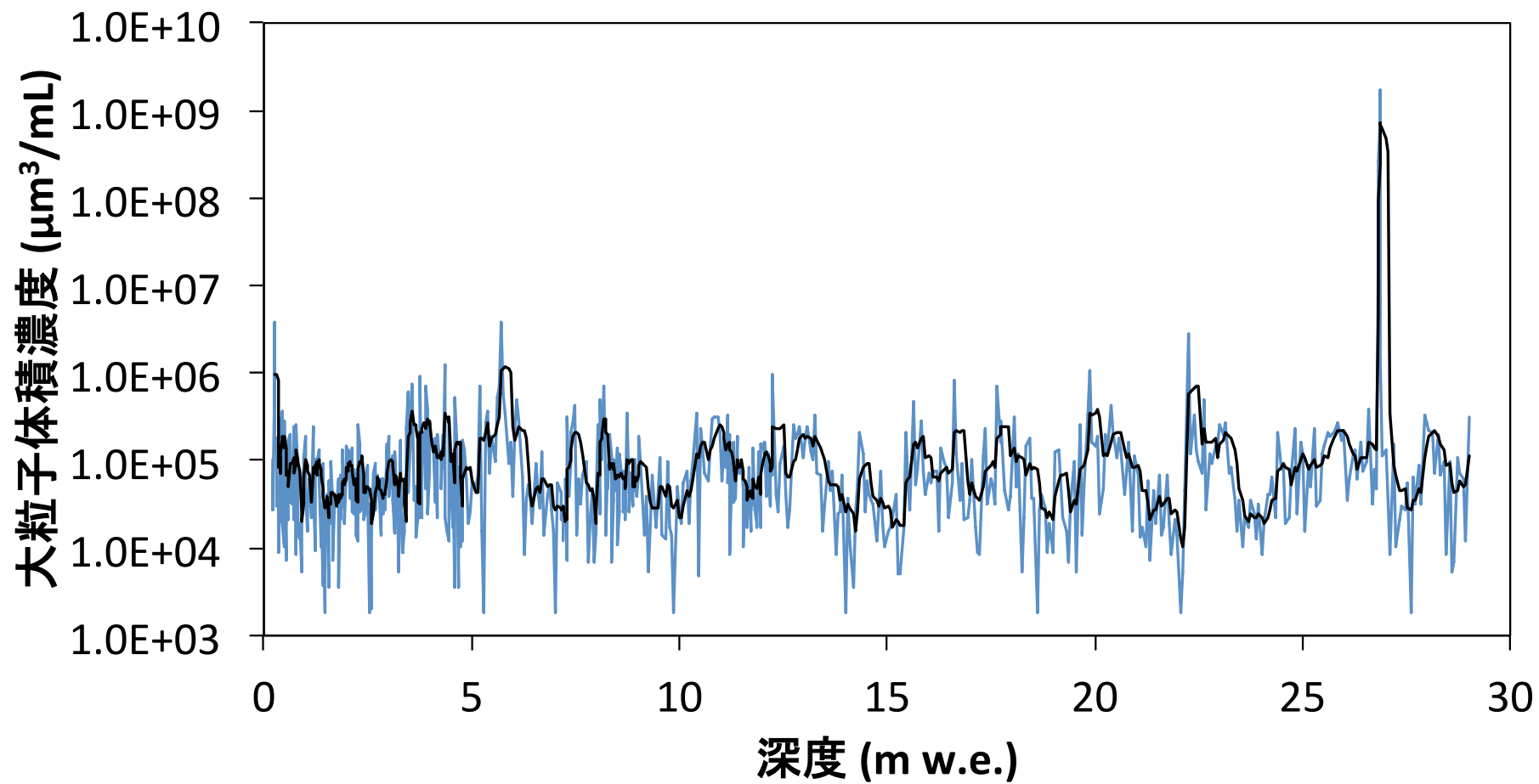


図 4.10 不溶性固体微粒子の大粒子の体積濃度 (青色実線) およびその 5 データ移動平均 (黒色実線) .

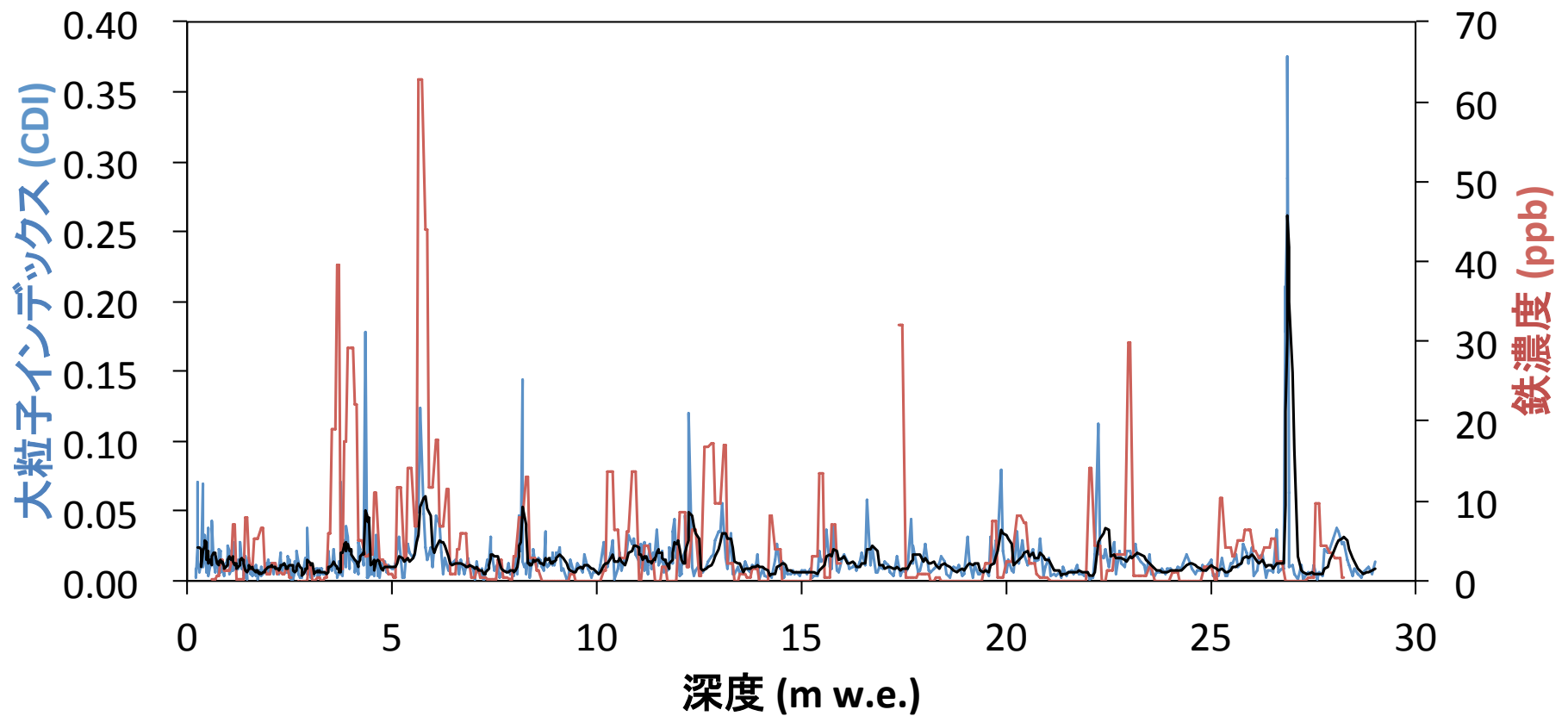


図 4.11 ランゲル山アイスコア中の鉄濃度プロファイル (赤色実線)、大粒子インデックス (青色実線) およびその 5 データ移動平均 (黒色実線)。

第 5 章 まとめ

ランゲル山アイスコア中の鉄濃度を測定し、1981年～2003年（1991年は除く）の約 23 年の鉄濃度プロファイルが得られた。同アイスコア中の鉄濃度プロファイルは毎年春季に高濃度を示した。また、東アジア大陸および日本で、それぞれ大規模な砂嵐および黄砂現象が観測された2001年、2002年の春季に最も顕著なピークが見られた。得られた鉄濃度から、年間の鉄フラックスを見積もった。年間の鉄フラックスの変化と、東アジア大陸における砂嵐の発生回数および日本における黄砂の観測のべ日数との間に有意な相関がみられた。年間の鉄フラックスの変化は、現地の降水量には依らないことがわかった。見積もられた鉄フラックスから、海洋表層の海水中溶存鉄濃度への影響を推定した。東アジア大陸を始点とした流跡線解析の結果、黄砂の当たり年であった2000年にのみ鉄フラックスが低かった要因は、輸送経路の違いによる可能性が示された。従来の陸域起源物質の指標である、同コア中の非海塩性カルシウムイオンフラックスと不溶性固体微粒子濃度を、それぞれ鉄フラックスと比較した。非海塩性カルシウムイオンフラックスは1990年代に増加し、2000年代に減少していた。この傾向は鉄フラックスには見られなかった。そこで、同アイスコア中の硝酸および硫酸の年間フラックスを併せたものを、非海塩性カルシウムイオンフラックスと比較した。その結果、両者の間には高い相関があることがわかった。これらのことから、アイスコア中の非海塩性カルシウムイオンは、大気ダストの沈着量よりもむしろサンプル中に共存する酸性物質の濃度を反映したものである可能性が高い。また、もう一つの陸域起源物質である不溶性固体微粒子

の体積濃度および鉄濃度それぞれの年々変動を比較した結果、おおむね同様のプロファイルを持つことがわかった。不溶性固体微粒子の体積濃度の年毎の粒径分布は、いずれの年でも粒径 2.82 ~ 4 μm を谷間に二峰性を示した。また、粒径 2.82 ~ 4 μm より小さい粒子に比較して大きい粒子が優位であり、鉄を含むアイスコア中の鉱物粒子由来の化学成分の濃度は、大粒子の寄与が卓越していると考えられる。以上の結果から、アイスコア中の鉄濃度は、大気由来の鉄フラックスを復元できるほか、新たな陸域起源物質の指標と捉えることが可能である。

謝辞

本研究を行うにあたり、フィールドワークやアイスコア分析、データ解析など、多岐にわたって長年の間、ときに厳しく、ときに優しくご指導をいただき、また私生活でもいつも励まし、見守り、そして最後まで応援して下さった的場澄人助教に、心より深く感謝申し上げます。

アイスコア掘削のための2006年ロシア・カムチャツカ半島イチンスキー氷河への遠征では、的場澄人助教、白岩孝行准教授をはじめ、冒険家の山崎哲秀さん、低温科学研究所技術部（当時）の新堀邦夫さん、NPO法人北海道山岳活動サポートの樋口和生さん（現 国立極地研究所）、雪氷変動・理論雪氷グループ（当時）の戸井田武先輩、佐藤建先輩には大変お世話になりました。また、ロシア科学アカデミー・火山地震研究所のヤロスラブ・ムラビエフ副所長、セルゲイ・ウシャコフさん、アレキサンダー・オブシャニコフさん、アレキサンダー・マニエビッチさん、タチアナ・ジデレーバさん、ロシア科学アカデミー・地理学研究所のスタニスラブ・クツゾフさん、そしてゲンナジー・ニコライビッチさんに大変お世話になりました。同じくアイスコア掘削のための2008年アメリカ・アラスカ州オーロラピーク氷河への遠征では、的場澄人助教、白岩孝行准教授をはじめ、氷河・氷床グループの杉山慎准教授、福田武博さん、名古屋大学（当時）の岡本祥子さん、アラスカ大学のカール・S・ベンソン博士、ダン・ソーリー博士に大変お世話になりました。異国の地で供に生活をさせていただけたことを心から誇りに思います。

また、低温科学研究所での研究生活を通して、環オホーツク観測研究センターの三寺史夫教授、西岡純准教授、研究支援推進員の渡邊美香さん、上原裕樹さん（当時）、阿部祥子さん（当時）、ミカ・マケラさん（当時）、ヤグネシュ・ラガワさん（当時）、佐伯立さん、漢那直也さんに大変

お世話になりました。また、同技術補佐員の村山愛子さん、川口悠介先輩（現 JAMSTEC）、安成哲平先輩（現 北海道大学工学部）、櫻井俊光先輩（現 寒地土木研究所）、西村大輔さん（現 株式会社工学気象研究所）、大宮哲さん（現 寒地土木研究所）、干場康博さん（現 東京大学大気海洋研究所）、そして對馬あかねさん（現 総合地球環境学研究所）には、友人として、先輩として、そして後輩として、いつも応援し支えていただき、そしてかけがえのない時間を共に過ごせたことに、心から感謝申し上げます。

また、雲科学分野の藤吉康志名誉教授には、講義、テニス、そして就職活動を通して、とて
もご親身にご教授、応援をしていただき、大変お世話になりました。心より厚く御礼申し上げます。
また、大気陸面相互作用分野の下山宏助教には、雪合宿やテニス、私生活を通して長年にわたり暖
かく、そして心強く応援していただき、支えていただきました。ここに、心より厚く御礼申し上げ
ます。また、大気陸面相互作用分野の渡辺力教授、微生物生態学分野の福井学教授、氷河・氷床グ
ループの飯塚芳則助教には、日頃よりいつも暖かなお心遣いをいただき、励ましていただきました。
心より感謝申し上げます。そして、本研究を学位論文としてまとめるにあたり、主査の三寺史夫教
授、副査の渡辺力教授、白岩孝行准教授、的場澄人助教、外部副査の鈴木利孝教授（山形大学理学
部）には、大変貴重なご助言を賜りました。心より厚く御礼申し上げます。

最後に、長年にわたり私を支え応援し続けてくれた妻、両親、妹、そして友人に、心より感
謝致します。

参考文献

- Arao, K., K. Itou, and A. Koja, 2003, Secular variation of Yellow sand dust events over Nagasaki in Japan: 1914-2001. *J. Environ. Studies, Nagasaki University*, 5, 1-10, (in Japanese).
- Batifol, F. M. and Boutron, C. F., 1984, Atmospheric heavy metals in high altitude surface snow from Mont Blanc, French Alps. *Atmos. Environ.* 18, 2507-2515.
- Boyd, P. W., et al., 2004, The decline and fall of an iron-induced subarctic phytoplankton bloom. *Nature*, 428, 549-553, doi:10.1038/nature02437.
- Boutron C. F., Patterson C. C., 1986, Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition. *Nature*, 323(6085), 222-225.
- Duce, R. A., and N. W. Tindale, 1991, Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. *Limnol. Oceanogr.*, 36, 1715-1726, doi:10.4319/lo.1991.36.8.1715.
- Edwards, R., Sedwick, P, Morgan, V, Boutron, C., 2006, Iron in ice cores from Law Dome: A record of atmospheric iron deposition for maritime East Antarctica during the Holocene and Last Glacial Maximum. *Geochemistry Geophysics Geosystems.*, 1525-2027.
- Hong, S., Candelone, J.P., Paterson, C.C., Boutron, C.F., 1996, History of ancient copper smelting pollution during Roman and medieval times recorded in Greenland ice. *Science*

ce, 272, 246–249.

Jaffe, D., J. Snow, and C. Owen, 2003, The 2001 Asian dust events: Transport and impact on surface aerosol concentrations in the U.S. *EOS Trans. AGU*, 84, doi:10.1029/2003EO46001.

Jickells, T. D., et al., 2005, Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science*, 308, 67-71, doi: 10.1126/science.1105959.

Kanamori, S., C. S. Benson, M. Truffer, S. Matoba, D. J. Solie, and T. Shiraiwa, 2008, Seasonality of snow accumulation at Mount Wrangell, Alaska, USA. *J. Glaciol.*, 54(185), 273-278, doi:10.3189/002214308784886081.

Lim, J.-Y., and Y. Chun, 2006, The characteristics of Asian dust events in Northeast Asia during the springtime from 1993 to 2004. *Glob. Planet. Change*, 52, 231-247, doi:10.1016/j.gloplacha.2006.02.010.

Mahowald, N., Baker, A., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R., Jickells, T., Kubilay, N., Prospero, J., Tegen, I. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, 19 (4), GB4025, 10.1029/2004GB002402, 2005.

Mahowald, N., Engelstaedter, S., Luo, C., Sealy, A., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C., Bonnett, S., et al, 2009, Atmospheric Iron Deposition: Global Distribution, Variability, and Human Perturbations. *Annual Review of Marine Science*, 1, 245–278.

- Martin, J. H., 1990, Glacial-Interglacial CO₂ Change: The Iron Hypothesis. *Paleoceanography*, 5(1), 1–13.
- Matoba, S., K. Shimbori, and T. Shiraiwa, 2014, Alpine ice core drilling in the North Pacific region. *Ann. Glaciol.*, 55(68), 83-87, doi:10.3189/2014AoG68A020.
- 的場澄人、1998、氷コア中の微量金属元素の定量法の開発と金属元素から見たスバルバルの環境変動。総合研究大学院大学数物科学研究科極域科学専攻博士論文。
- Menne, M.J., I. Durre, R.S. Vose, B.E. Gleason, and T.G. Houston, 2012, An overview of the Global Historical Climatology Network-Daily Database. *J. Atmos. Oceanic Technology*, 29, 897-910, doi:10.1175/JTECH-D-11-00103.1.
- Nishioka, J., S. Takeda, C. S. Wong, and W. K. Johnson, 2001, Size- fractionated iron concentrations in the northeast Pacific Ocean: Distribution of soluble and small colloidal iron. *Mar. Chem.*, 74, 157–179.
- Nishioka, J., T. Ono, H. Saito, et al., T. Nakatsuka, S. Takeda, T. Yoshimura, K. Suzuki, K. Kuma, S. Nakabayashi, D. Tsumune, H. Mitsudera, W. K. Johnson, A. Tsuda, 2007, Iron input into the western subarctic Pacific, importance of iron export from the Sea of Okhotsk. *Journal of Geophysical Research*, 112, C10012, doi:10.1029/2006JC004055.
- Nishioka, J., T. Ono, H. Saito, K. Sakaoka, T. Yoshimura, 2011, The annual cycle of surf

ace iron and the source of iron supporting the spring diatom bloom in the Oyashio region, western subarctic pacific. *J. Geophys. Res.*, 116, C02021, doi:10.1029/2010JC006321.

Ooki, A., J. Nishioka, T. Ono, and S. Noriki, 2009, Size dependence of iron solubility of Asian mineral dust particles. *J. Geophys. Res.*, 114, D03292, doi:10.1029/2008JD010804.

Osada, K., S. Ura, M. Kagawa, M. Mikami, T. Y. Tanaka, S. Matoba, K. Aoki, M. Shinoda, Y. Kurosaki, M. Hayashi, A. Shimizu, and M. Uematsu, 2011, Temporal and spatial variations of wet deposition flux of mineral dust in Japan. *SOLA*, 7, 49-52, doi:10.2151/sola2011-013.

Shiraiwa, T., S. Kanamori, C. S. Benson, D. Solie, and Y. D. Murav'yev, 2004, Shallow ice-core drilling at Mount Wrangell, Alaska. *Bull. Glaciol. Res.*, 21, 71-77.

Takemura, T., T. Nozawa, S. Emori, T. Y. Nakajima, and T. Nakajima, 2005, Simulation of climate response to aerosol direct and indirect effects with aerosol transport-radiation model. *Journal of Geophysical Research*, 110, D02202, doi:10.1029/2004JD005029.

戸井田武、2008、アラスカ・ランゲル山雪氷コアの酸素・水素同位体比とその古気候学的意味。北海道大学大学院環境科学院地球圏科学専攻修士論文。

Tsuda, A., et al., 2003, A mesoscale iron enrichment in the western sub-arctic Pacific and

uces large centric diatom bloom. *Science*, 300, 958-961, doi:10.1126/science.1082000.

Tsunogai S., Suzuki T., Kurata.T. and Uematsu M., 1985, Seasonal and Areal Variation of Continental Aerosol in the Surface Air over the Western North Pacific Region. *JO SJ*, 427-434.

Uematsu, M., R. A. Duce, and J. M. Prospero, 1985, Deposition of atmospheric mineral particles in the north Pacific Ocean. *J. Atmos. Chem.*, 3, 123-138, doi:10.1007/BF00049372.

Uno, I., G. R. Carmichael, D. G. Streets, Y. Tang, J. J. Yienger, S. Satake, Z. Wang, Jun-g-Hun Woo, S. Guttikunda, M. Uematsu, K. Matsumoto, H. Tanimoto, K. Yoshioka, and T. Iida, 2003, Regional chemical weather forecasting system CFORS: Model descriptions and analysis of surface observations at Japanese island stations during the ACE-Asia experiment. *J. Geophys. Res.*, 108(D23), 8668, doi:10.1029/2002JD002845.

Yasunari, T. J., and K. Yamazaki, 2009a, Origins of air masses over an Alaskan glacier and implications for ice core studies in the North Pacific region. *SOLA*, 5, 77-80, doi:10.2151/sola2009-020.

Yasunari, T. J., and K. Yamazaki, 2009b, Impacts of Asian dust storm associated with the stratosphere-to-troposphere transport in the spring of 2001 and 2002 on dust and tritium variations in Mount Wrangell ice core, Alaska. *Atmos. Environ.*, 43, 16, 2582-

2590, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.025.

Yasunari, T. J., T. Shiraiwa, S. Kanamori, Y. Fujii, M. Igarashi, K. Yamazaki, C. S. Benson, and T. Hondoh. 2007, Intra-annual variations in atmospheric dust and tritium in the North Pacific region detected from an ice core from Mount Wrangell, Alaska. *J. Geophys. Res.*, 112(D10), D10208, doi:10.1029/2006JD008121.

World Meteorological Organization (WMO), 1974, *Manual on Codes*, vol. I. International Codes. WMO Publ., Geneva.

Zdanowicz, C., G. Hall, J. Vaive, Y. Amelin, J. Percival, I. Girard, P. Biscaye, and A. Bory, 2006, Asian dustfall in the St. Elias Mountains, Yukon, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 3493-3507, doi:10.1016/j.gca.2006.05.005.