HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アイスコアによる海氷面積変動の復元
Author(s)	飯塚, 芳徳
Citation	低温科学, 76, 153-168
Issue Date	2018-03-31
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.76.153
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70332
Type	departmental bulletin paper
File Information	17_Lowtemsci76_P153-168.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低温科学 76 （2018） 153–168
doi: 10.14943/lowtemsci. 76. 153

アイスコアによる海氷面積変動の復元

飯塚　芳徳[1)]

海氷面積は，氷アルベドフィードバックによって気温変動に対して加速度的に変化するとともに，周囲の気温・海洋循環・生態系・温室効果ガスに大きな影響を与える．海氷面積が過去から現在にかけてどのように変動してきたのかを知ることは近未来の地球規模の環境変動を読み解くうえで重要である．本稿は過去の海氷面積変動を復元するためにアイスコアを用いた研究を紹介する．アイスコアに含まれる海氷面積変動のプロキシにはナトリウムイオン，メタンスルホン酸イオン，臭素などがあり，南極やグリーンランド氷床のアイスコアを用いて近年の地球温暖化の期間から氷期間氷期スケールの期間まで幅広い時系列の海氷面積変動が復元されている．

Sea ice extent reconstructed from ice cores

Yoshinori Iizuka[1]

Sea ice plays an important role in Earth's climate system. Ice cores may reconstruct past sea ice conditions. Here I review the advances that have been made in using chemical tracers such as sodium ion, methanesulfonate ion, and bromine preserved in ice cores to determine past changes in sea ice cover around Antarctica and Greenland.

キーワード：アイスコア，海氷面積，プロキシ，氷床
Ice core, sea ice extent, proxy, ice sheet

1．はじめに

海氷は海水が凍結したものである．海塩が融けている海水は海塩による凝固点効果のため－1.8℃で凍りはじめる．極域の冬の気温は氷点下マイナス数十℃にもなるので，海の表面は広範囲で凍り，晩冬に海氷の面積が季節極大となる．北極は極点周辺が海のため海氷が形成されたのちに夏を越した多年氷（越年氷）が発達しやすいが，南極は極点周辺が陸であり，南緯 60 度あたりで大陸周囲を南極海が南極大陸を取り囲んでいるため，ほとんどがその年にできた海氷（一年氷）である．多年氷は厚さ 20 m 程度になるが，一年氷は厚さ数 m 程度である．南極大陸に鎮座している氷床の平均厚さ（平均約 2500 m）や大陸から流れ出た氷山（厚さ数百 m）と比較すると，海氷は薄い．

海氷はその薄さのため，比較的容易に寒気で形成され，暖気で消失する．地球規模でみると海は海流によって赤道の熱を極に伝える役割を果たしており，極地では海水のほうが大気よりも温暖である場合が多く，赤道から流れてきた温暖な海水から寒冷な大気へと熱を伝える．しかしながら，海氷が形成されると氷が断熱材の役割をにない，海から大気への熱のやり取りが抑制されることになる．つまり，海氷が形成されると極域の海はより冷やされにくくなり，大気はより寒くなる．また，日射に対する水（海水）の反射率は 6–7％であり，海水は日射の 90％以上を吸収することができるが，氷（海氷）の反射率は 40–70％であり，海氷は日射の約 2/3 をはねかえす．もし海氷上に雪が積もると，反射率は 80–90％となり，ほとんどの日射をはねかえす．極域で雪氷が日射をはねかえすことで，地球表面が輻射熱を吸収できずに表面気温が低下して寒冷になり，さらに海氷面積が拡大してい

連絡先
飯塚　芳徳
北海道大学　低温科学研究所
〒060–0819　北海道札幌市北区北 19 条西 8 丁目
Tel. 011–706–7351
e-mail：iizuka@lowtem.hokudai.ac.jp
１）北海道大学　低温科学研究所
Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan

く．その海氷面積の拡大は日射をさらに吸収できなくなる状態を生み，さらに表面気温が低下するという互いのプロセスを補強する循環がおきる．反射率をアルベドということからこの相互補完する循環を氷アルベドフィードバックと呼ぶ．

海氷は海水よりも塩分が低い．海氷が形成されるときに，ブラインと呼ばれる塩分を排出する．海氷上部のブラインは海氷表面に濃縮して寒気が入るとフロストフラワー（Frost Flower）という霜を海氷表面に形成する（図 1）．また，海氷下部のブラインは海水に排出され，周囲の海水は塩分が増加し，密度を増して沈降する．このため，海氷が形成されることで周囲の海水循環に大きな影響を与える．また，海氷の底部は日射が届き，氷という固体の足がかりがあるのでアイスアルジーとよばれる藻が生息する（図 2；本巻の須藤他を参照）．南大洋では海氷の底にアイスアルジーが発育することで，これを捕食する南極オキアミなどの動物プランクトンが繁殖し，小型魚類（イワシ）・鳥類（ペンギン），アザラシ，クジラ，シャチといった豊かな生態系の一次生産を担っている（本巻の茂木他を参照）．また，南大洋では，海洋に多くの二酸化炭素が溶け込んでおり，今後の地球温暖化によって大気二酸化炭素濃度が増加すると，その一部が南大洋に溶けこむのではないかと予測されている．しかし，海氷が広がっていると二酸化炭素などのガスは大気と海の間でやり取りができなくなり，海に溶け込むことができなくなる．

海氷は薄いので比較的容易に寒気で形成され，暖気で消失する．全球規模でみて地球表面の海氷面積ほど季節による変化が著しいものはないのではないか．余談だが，Youtube で“sea ice extent NASA”と検索すると近年の北極海や南極海の海氷面積の季節・年々変動を動画で見ることができ，夏と冬でこれほどに海氷面積に違い

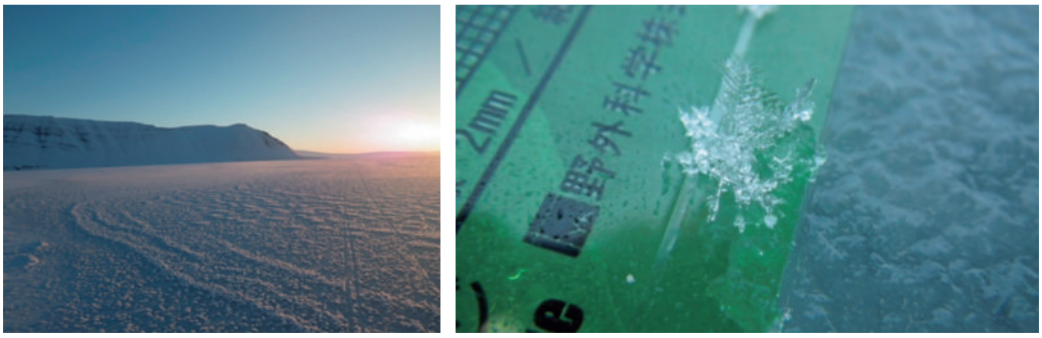

図 1：海氷上に形成される霜（フロストフラワー）．グリーンランド北西部シオラパルク沖の海氷（右）．白く縞模様に見えるのはフロストフラワー（左）である．フロストフラワーではアイスコアから海氷面積変動を復元できるプロキシ（Na^+，Br）が濃縮する．撮影・提供　的場澄人（北海道大学）

図 2：海氷底に形成される藻類（アイスアルジー）．砕氷船しらせの航路後方で海氷が反転し茶色のアイスアルジーが表面にみえる．アイスアルジーはアイスコアから海氷面積変動を復元できるプロキシ（MSA）の主な発生源．撮影・提供　野村大樹（北海道大学）

があるのか，と実感できる．海氷面積は，氷アルベドフィードバックによって気温変動に対して加速度的に変化するとともに，周囲の気温・海洋循環・生態系・温室効果ガスに大きな影響を与える．周囲の環境変化に敏感でありつつも周囲の環境変化に大きな影響を与える海氷面積が過去から現在にかけてどのように変動してきたのかを知ることは近未来の地球規模の環境変動を読み解くうえで重要である．本稿は過去の海氷面積変動を復元するためにアイスコアを用いた研究を紹介する．さらに参考になる論文として Curran et al.（2003），Wolff et al.（2006）がある．また，2012 年ごろまでの成果をレビューした Abram et al.（2013）もこのトピックの概要を把握するによい論文である．原稿執筆時（2017 年 11 月）の時点で最新の研究のなかでは Maselli et al.（2017）が比較的良く書かれておりおすすめする．本稿の最後にこのトピックの歴史と動向に関する主観を述べた．込み入った話が苦手で，信頼性に欠けても構わなく，読みやすいものをお探しであれば，本稿の最後の章をご覧いただきたい．

2．衛星による海氷面積変動（1978 年～）

上述した動画などのデータとして使われている近年の海氷面積変動は人工衛星に搭載されたマイクロ波放射計により観測された輝度温度データから得られている．NASA（National Aeronautics and Space Administration：アメリカ航空宇宙局）によるデータが公開されており，誰でも利用できる（Cavalieri et al., 1999; Maslanik and Stroeve, 2004; Gloersen, 2006）．衛星が連続的に観測をはじめた 1978 年から現在までの海氷面積変動は主として衛星によるデータ（図 3）を基にしており，後述するより過去の海氷面積変動の復元に比べて，その精度は極めて高い．かれこれ約 40 年間のデータが衛星観測から獲得されていることから，近年の海氷面積変動を議論するときにはこの衛星データを用いることが一般的である．日本では気象庁のホームページに衛星による海氷面積の変動についてわかりやすく解説されている（http://www.data.jma.go.jp/gmd/kaiyou/shindan/index_seaice.html）．ひとことで言えば，1978 年から現在にかけて，北極海・南大洋ともに海氷面積の減少が顕著である（図 3）．これは地球温暖化によると考えられていて，海氷がなくなることで氷アルベドフィードバックにより，さらに極域の温暖化が加速するのではないかと危惧されている．

図 3：衛星観測による 1978 年から 2017 年までの 9 月の北極海氷域の年々変動（NASA ホームページから引用）．9 月は北半球の海氷面積の年極小月にあたる．

アイスコアを用いて 1978 年よりも過去の海氷面積変動を復元することが本稿の主題であるが，アイスコアから復元された海氷面積変動を示すプロキシがどの程度確からしいのかを評価する際には確度の高い衛星データを用いることが多い．アイスコアのプロキシを用いれば原理上は氷期間氷期スケールの数十万年間の海氷面積変動を知ることができるが，そのプロキシが海氷面積を復元できることの妥当性を確認するために，先ずは同じアイスコアの 1978 年からの 40 年間のプロキシを衛星による海氷面積と比較し，プロキシの評価をする（図 4）．その後，1978 年より過去の海氷面積をプロキシから復元していくという解析をしていくのが一般的である．

3．海底堆積物コアによる海氷面積変動

衛星観測がない，より古い時代の海氷面積変動を復元する方法は海底堆積物コアを利用するのが一般的である（本巻の池原，須藤他も参照）．過去の海氷面積変動復元にアイスコアよりも海底堆積物コアを利用することが多い理由は海底堆積物コアによる海氷面積変動の復元のほうがより信頼できるからである．本稿はアイスコアによる海氷面積変動について述べるが，この点を留意された

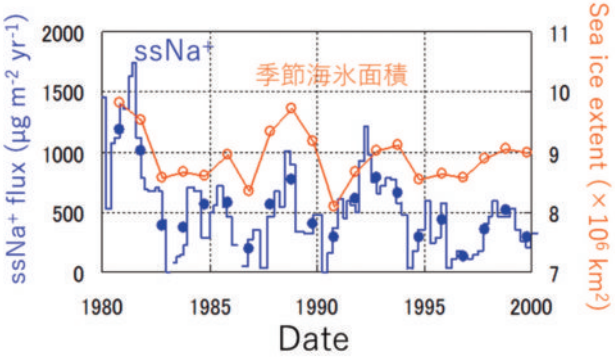

図 4：衛星観測による南極海インド洋＋ウエッデル海セクターの一年氷の季節面積変動とドームふじアイスコアに含まれる海塩 Na^+ フラックスの比較（Iizuka et al., 2008 を改編）．

い．海底堆積物コアは数百万年から，ときには数千万年程度の古海洋環境の復元を可能にする．アイスコアはせいぜい 100 万年程度の古大気環境の復元しかできない．より古い時代の海氷面積変動を議論するという観点からもアイスコアよりも海底堆積物コアを用いる方がよい．ここでは簡潔に海底堆積物コアによる海氷面積の復元について紹介する．

海洋底には海洋中の物質が堆積する．海氷が覆うことで堆積する物質がいつ堆積したのかを明らかにすることで，その海底堆積物コアを採取した場所にいつ海氷が覆っていたのかを復元できる．海氷が覆うことで堆積する物質を海氷プロキシという．例えば，漂流岩屑（ice rafted debris：IRD）がある（図 5）．海氷はその形成時に大陸棚付近で混濁している陸起源の砕屑物（岩屑）を取り込むことがある．海氷はその砕屑物をとりこんだまま，陸から遠く離れた遠洋域まで漂流する．この氷が遠洋で溶解すると，その内部に閉じこめられた大陸起源の砕屑物は海底へ沈降し堆積する．海底堆積物の中に見いだされる，海氷起源と考えられる粒子群を，IRD と呼ぶ．南極では主にこの IRD を用いて海氷面積変動を議論している．アイスコアとリンクした南極の氷期間氷期スケールの代表的な研究として Gersonde et al.（2005）がある．Gersonde et al.（2005）は南大洋の最終氷期最盛期（約 2 万年前）と完新世（約 1 万 1 千年前から現在）の海氷面積を IRD から復元し，最終氷期最盛期の海氷面積は完新世の約 2 倍であったことを明らかにしている．

北極海氷域ではこの地域のみに生息するアイスアルジーが末端に二重結合がある特殊な炭素数 25 のイソプレン構造体（Highly branched isoprenoid (HBI)）を生合成する．北極域のアイスアルジーにのみ形成される HBI であるのでこれを Ice proxy 25（IP25; Belt et al., 2007）とよび，IRD と同様に北極域の海氷面積のプロキシとして使われている．IP25 は海氷でしか形成されないこと，IP25 が沈降して海氷があった場所の海底に堆積することの 2 点のプロセスに概ね支配されるので，海底堆積物コアによる海氷面積変動のプロキシとしてシンプルであり信頼性が高い．つまり，海底堆積物内で IP25 が含まれていればその上部の海が海氷に覆われていたことの証拠になるので，後述するアイスコアからのプロキシにくらべて，優れたプロキシであるといえる．詳しくは，このプロキシの発案者によるレビュー論文（Belt and Müller, 2013）と，IP25 の起源生物に関する論文（Brown et al., 2014）を参照されたい．

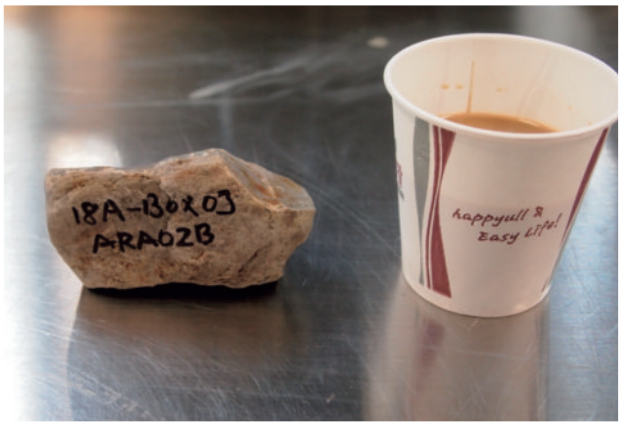

図 5：漂流岩屑（ice rafted debris：IRD）．撮影・提供　山本正伸（北海道大学）

4．アイスコアによる海氷面積変動

ここまで述べたように，現在もしくは近過去の海氷面積変動を把握するには衛星に頼るのがベストであろう．また，過去の海氷面積変動を把握するには海底堆積物コアを利用したほうが，確度が高い．これらのことから，アイスコアによる海氷面積変動の復元は隙間産業的な研究トピックであることを留意されたい．あえて，アイスコアによる海氷面積変動の研究の長所を挙げると，海底堆積物コア試料からはそのコアが掘削された 1 地点のみの情報しか得られないが，アイスコアを用いると，より広域の海氷面積変動を復元できることである．たとえば，極域の海域はいくつかのセクターに分かれている（図 6）が，アイスコアによる研究はセクターレベルの海氷面積変動を議論しているケースが多い．

4.1　アイスコアとは

「アイスコア」とは南極氷床やグリーンランド氷床などの雪氷圏で掘削された円柱状の氷試料のことをいう（図 7）．両氷床の内陸地域で全長 3 km 以上にもなるアイスコアが掘削されることもある．アイスコアは過去の大気成分（気体成分）やエアロゾル（液体・固体成分）を保存しているという長所があるため，海氷面積変動の復元に限らない学術的価値の高い古環境記録媒体として世界中から注目されている．

現在の地球上には，南極とグリーンランドに大規模な氷塊があり，これらを氷床という．現在の氷床内陸部では，降雪が涵養している．グリーンランド氷床においては夏季融解を生じる（例えば 2012 年 7 月のグリーンランド全域夏季融解の記憶が新しい）が，両極氷床共に年平均気温が氷の融点を大きく下回っており，基本的には夏季でも降雪が堆積する環境にある．ほぼ一年中融解が生じない南極とグリーンランド氷床内陸域では，少しず

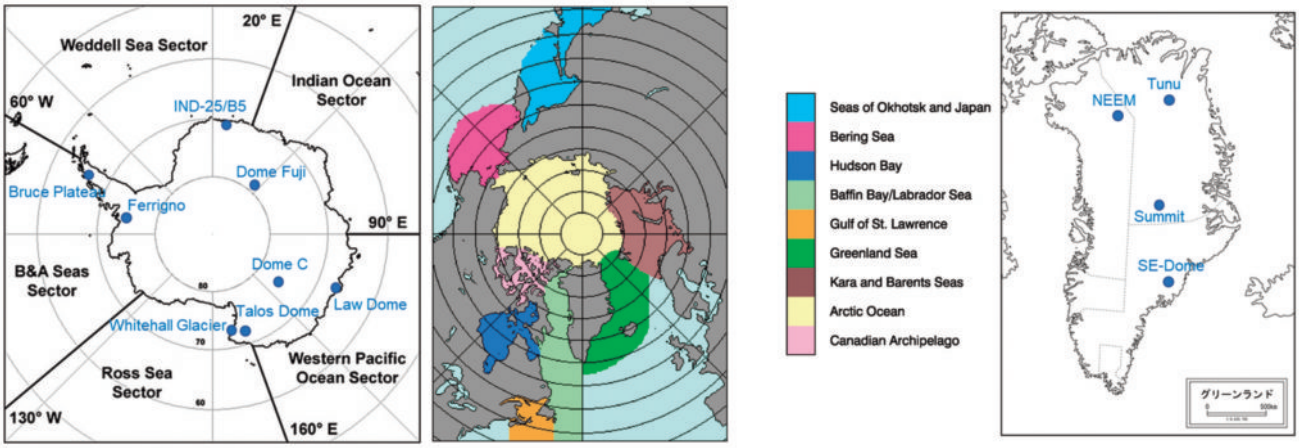

図 6：南極（左）・北極（中央）の海氷セクター（NASA ホームページから引用；一部改編）．および，本稿で紹介した南極氷床（左）とグリーンランド氷床（右）のアイスコア掘削地点．

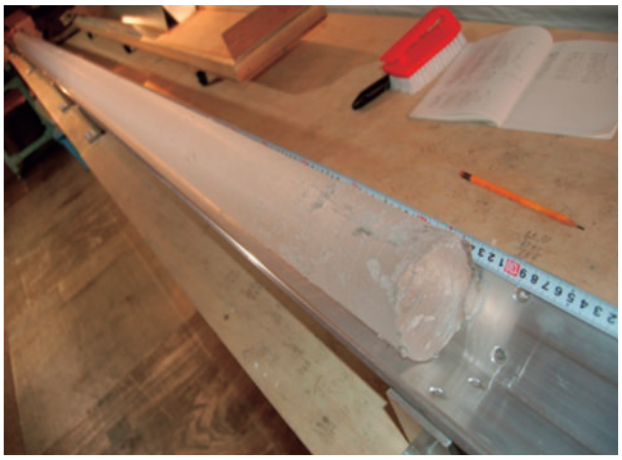

図 7：南極ドームふじアイスコア．撮影・提供　斉藤健（北海道大学）

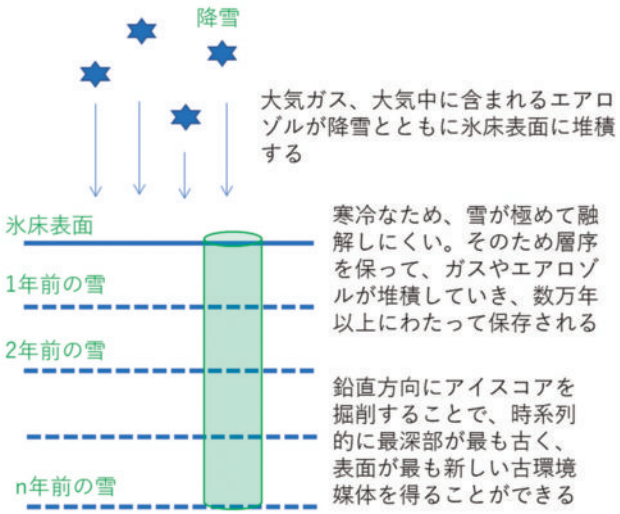

図 8：氷床内陸のアイスコアによる古環境復元．

つ降雪が堆積していき，新しい降雪は古い積雪の上に積もることになる．古い積雪はやがて新しい積雪の荷重によって通気性を失い氷になる．このような地域で鉛直方向に雪氷を採取すると，表面の雪（現在）から深部の氷（過去）にかけて，降水とそれに伴う大気中のガスやエアロゾルなどの環境情報を取り出すことができる（図 8）．時系列的には最深部が最も古く，表面が最も新しい古環境媒体となる．前述した海底堆積物も古環境媒体であるが，いくつかの古環境媒体の中で連続的な数十万年間の大気成分やエアロゾルという古環境情報を有しているのはアイスコアのみである．

現在，アイスコアが復元できる古環境は数十万年程度である．2017 年現在において，南極 Dome C コアが最も古い約 80 万年前までの古環境に遡ることができる．海底堆積物コアの同位体比によって識別される時代区分 Marine Isotope Stage（MIS）で表現すると，氷床コアは MIS 18〜19 まで遡ることができる．過去数十万年において，10 万年程度を 1 周期とする氷期・間氷期（Glacial-Interglacial）気温変動が起きていたことが知られており，アイスコアを用いることで気温をはじめとする氷期・間氷期の大気環境を復元することができる．

4.2　アイスコアに含まれる海氷面積変動のプロキシ

アイスコアから海氷面積変動を復元するためには海氷面積変動に関連する物質などがアイスコア掘削地域まで運ばれてくることが前提となる（図 9）．このような物質などを環境指標（プロキシ）という．海氷面積変動を示すプロキシにはナトリウムイオン（Na^+），メタンスルホン酸イオン（MSA），臭素（Br）の 3 つが幅広く提唱されている（Wolff et al., 2006; Curran et al., 2003; Spolaor et al., 2013a）．そのほか塩養量や同位体比なども潜在的なプロキシとして利用できる可能性がある（Sinclair et al., 2014; Porter et al., 2016）．海底コアに比べてこれらのプ

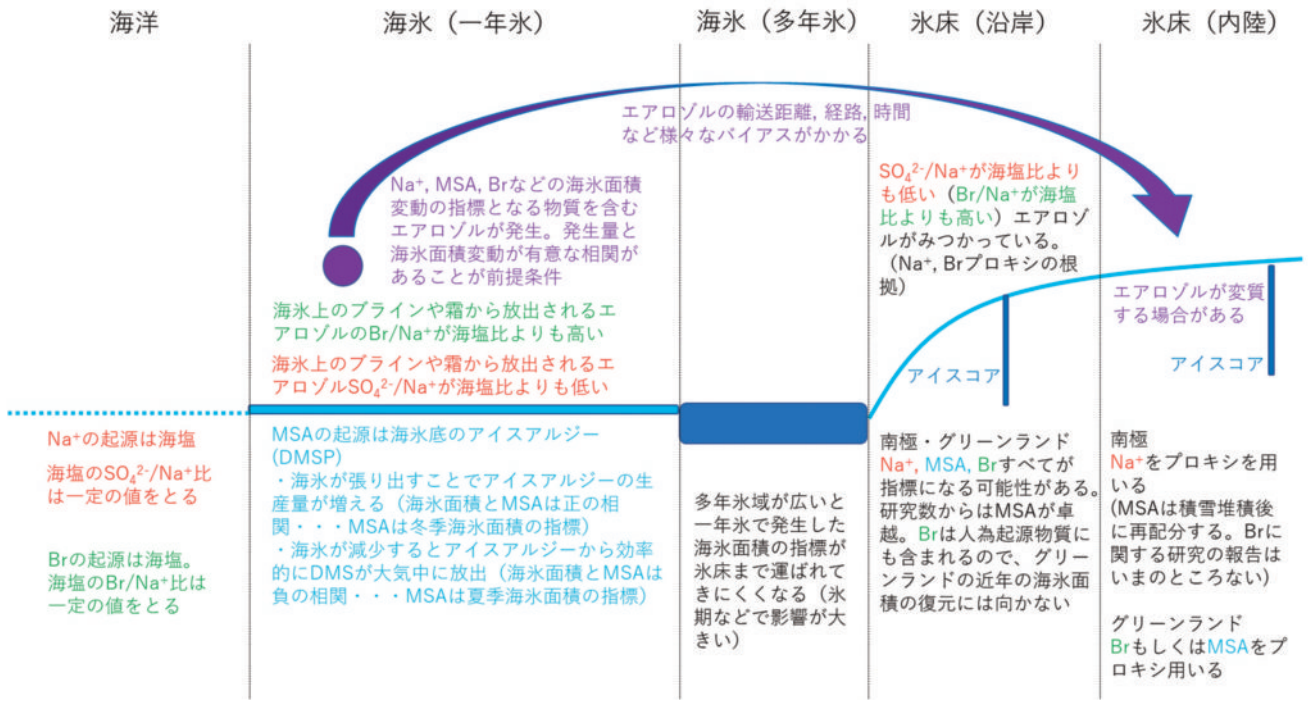

図 9：アイスコアから海氷面積変動を復元するメカニズム．

ロキシの確度が劣る理由として，海氷周囲で生成したこれらのプロキシが大気循環を経てアイスコアの掘削地域まで運ばれてくる際に生じる拡散によるプロキシ濃度の希釈，時系列的に不安定な運搬（低気圧性ストームなどによる単発的な輸送による時系列的な乱れ），掘削地域に堆積した後のプロキシの変質などが挙げられる（図 9）．簡単に言えば，広域の海氷面積変動を反映する代わりに誤差が大きくなっているといえる．そのため，これらのプロキシを単独ではなく複数解析してアイスコアから海氷面積変動を復元する方法が良く用いられている．

4.2.1　ナトリウムイオン（Na^+）

Na^+ は主に海水中に含まれる塩を起源とする（図 9）．塩化ナトリウム（NaCl）は海塩の主成分で，海塩が南極内陸に運ばれてくると Na^+ と Cl^- がその主成分となる．海水中に含まれる海塩の組成比は全海域ほぼ一定とみなすことができる．この性質を利用し，南極内陸のアイスコアに含まれるイオンのうち，海塩がどの程度含まれているのかを算出する方法が良く用いられる．Na^+ の全てが海塩起源であると仮定すると，その他のイオン種のうち海塩成分が占める割合を算出できる．例えば，硫酸イオンの場合，海塩の SO_4^{2-}/Na^+ のモル濃度比が 0.0597 であるので，海塩性（ss）硫酸イオン濃度と非海塩性（nss）硫酸イオン濃度は

$[ssSO_4^{2-}]=0.0597\times[Na^+]$，$[nssSO_4^{2-}]=[SO4^{2-}]-[ssSO_4^{2-}]$

で表せる．

海氷が形成されると高濃度のブラインが海氷の表面に濃縮し，そのブラインが凍結することで，海氷上に高海塩分を含む霜（フロストフラワー）を形成（図 1）し，その霜が氷床内陸に運ばれてくる．海氷上は海水よりも低温になり，−8℃以下で固体となる硫酸ナトリウム塩が海氷中に取り残されやすく，海氷から大気中に放出される海塩エアロゾルは海水の海塩比より硫酸イオン濃度が低くなる．Rankin et al.（2002）や Wolff et al.（2003）によると南極沿岸の積雪において，非海塩性硫酸イオン濃度がマイナスになった（マイナスになることに現実的な意味はなく，単にナトリウムイオン濃度から計算した海塩性硫酸イオン濃度が実測の硫酸イオン濃度を上回ったことを示している）ことから，そのような低硫酸イオン濃度を有する雪の成因として，海氷上のフロストフラワーからの起源が考えられている．つまり，Na^+（の一部）は海氷上のフロストフラワーを起源としており，Na^+ が海氷面積変動のプロキシとなることを示唆している．

古くから，氷床に含まれる Na^+ 濃度の変動は大気循環（極循環）の強度が変化したためと考えられてきた．このため，Na^+ 濃度の高低が直接的に海氷面積変動のプロキシになると考えることに懐疑的な考えを持つ研究者も多い．これは，海氷上のフロストフラワーが局所的（海氷面積の 1％程度）にしか分布しておらず，海塩量と海氷面積との直接的な関連性のなさや海氷からの絶対的な

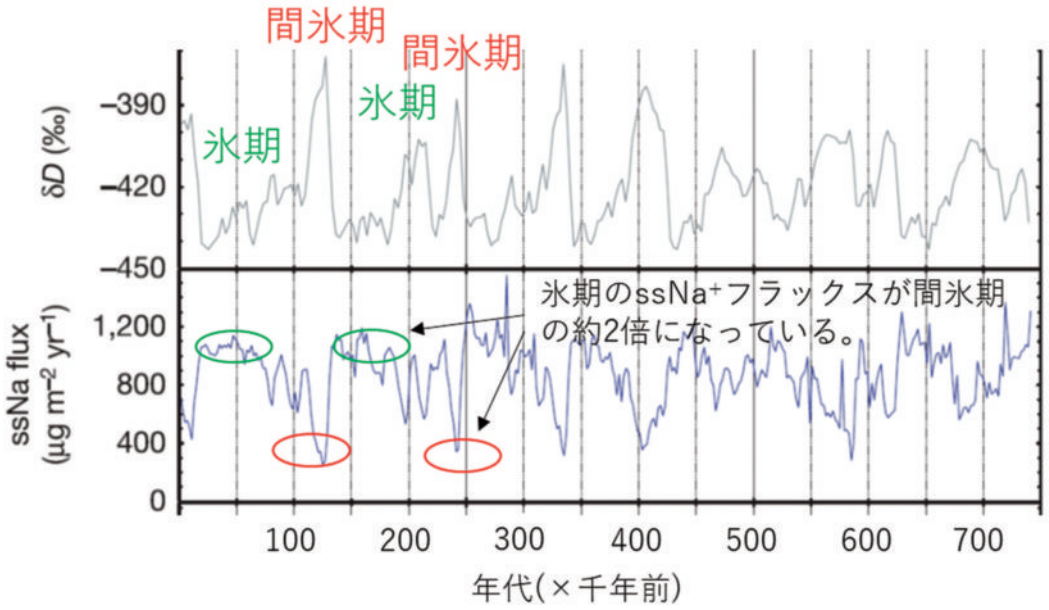

図 10：南極 Dome C アイスコアの水素同位体比（δD）と $ssNa^+$ フラックス（Wolff et al., 2006 を改編）.

海塩量の不足などが論拠となっている．他方で，海氷起源であるという解釈が支持されている大きな理由は，氷期の海氷面積が大きい時期に Na^+ フラックスが高いという事実が挙げられる．海底堆積物から復元された氷期最盛期の海氷面積は間氷期に比べて大きく，より低緯度まで発達していた（Gersonde et al., 2005）．もし，海氷ではなく海水から海塩が運ばれてきたとすると，海塩の供給地が現在よりもより遠ざかってしまうために，同じ大気循環強度では間氷期に Na^+ フラックスが高く，氷期に低いという実際とは逆の傾向を示すことになってしまう．海氷上を起源とすると考えれば，海氷面積が大きいため氷期により多くの海塩が運ばれてきたと比較的単純に理由を説明することができる．

後述するメタンスルホン酸が涵養量の低い南極内陸では変質が著しいため，南極内陸のアイスコアを用いて，数回の氷期・間氷期における海氷変動を議論するには Na^+ を使用する場合が多い．代表的な研究としては Wolff et al.（2006, 2010）があげられる．詳しくは後述するが，南極内陸 Dome C コアの最終氷期の $ssNa^+$ フラックスが完新世のフラックスの 2 倍になり，海底堆積物コアによって復元されたインド洋セクターの氷期の海氷面積が完新世の 2 倍である（Gersonde et al., 2005）ことと比較し，$ssNa^+$ フラックスが海氷面積変動の指標となることを示唆した（図 10）．しかしながら，Röthlisberger et al.（2010）はより詳細な時間スケールでの $ssNa^+$ と海氷面積変動の関係性を考察し，氷期のような寒冷期にはフロストフラワーが形成されやすい新生氷の生産海域が北上するために $ssNa^+$ フラックスが海氷面積変動の指標にならないことを示唆した（図 11）．同時期に Iizuka et al.（2008）は，南極内陸 Dome Fuji コアに含まれる $ssNa^+$ が完新世の海氷面積変動の指標になることを示唆した．しかしながら，Abram et al.（2013）はそのレビュー論文の中で，$ssNa^+$ は必ずしも海氷だけから飛来してくるものではなく海水面からも運ばれてきていること，低気圧の発達により南大洋から内陸へ短期間に Na^+ がある流線から運ばれてくるため幅広い海洋セクターとの直接比較が難しいことなどを理由に，Na^+ は海氷面積変動のプロキシとして完全に信頼できるものではなく，少なくとも数十年スケール以上の変動でないと海氷面積変動の指標にはならないと結論づけている．

最近の研究として，Severi et al.（2017）は南極 Talos Dome コアの $ssNa^+$ 濃度がロス海と西大西洋セクターの海氷面積変動の指標になることを明らかにした．Severi et al.（2017）は過去 100 年間において，1960 年代から海氷面積の変動幅が大きくなっていることや，ここ 20 年間のこの海域の海氷面積が過去 100 年間で最大になっていることを示している．

4.2.2　メタンスルホン酸イオン（MSA）

メタンスルホン酸イオン（MSA；$CH_3SO_3^-$）はジメチルサルファイド（DMS；$(CH_3)_2S$）が酸化したものである．DMS は藻類（アルジー）の代謝産物であるジメチルスルホニオプロピオナート（DMSP；$(CH_3)_2S^+CH_2CH_2COO^-$）が分解したものである．極海に広がる海氷の下にアイスアルジーと呼ばれる藻類が繁殖している（本巻の須藤他も参照）．夏期になると，海氷

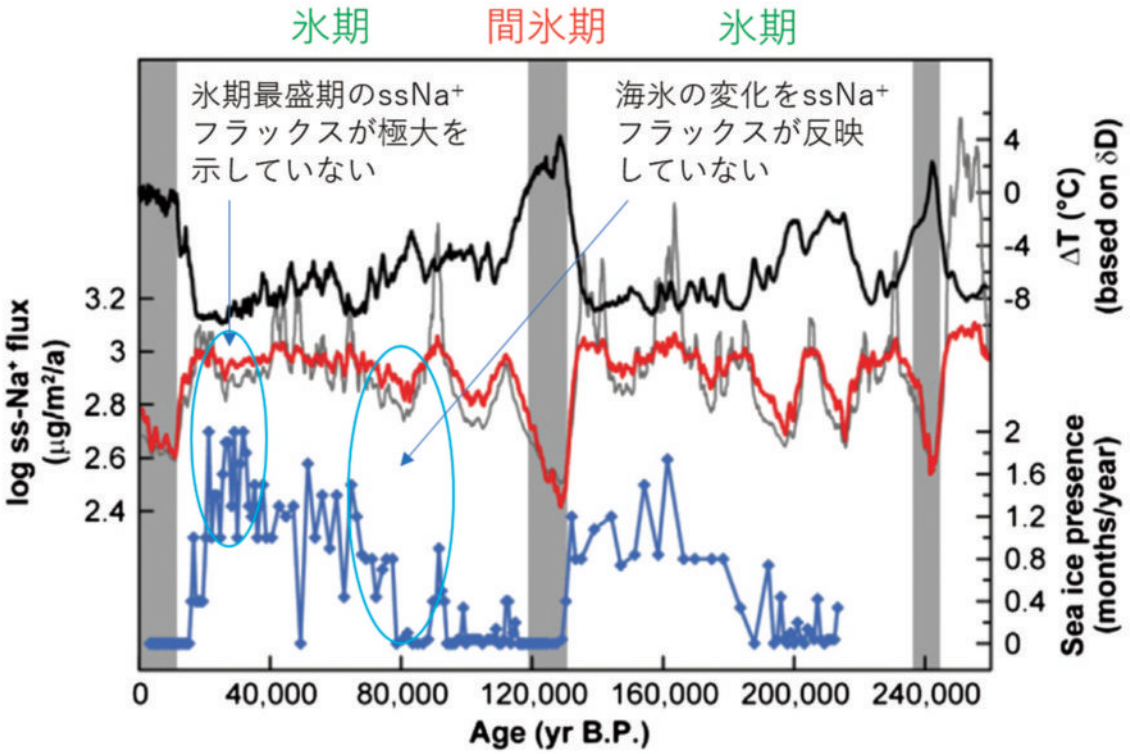

図 11：南極 Dome C アイスコアの水素同位体比（δD），ssNa⁺ フラックス，インド洋セクターの海氷の存在度（Röthlisberger et al., 2010 を改編）．

に日射がもたらされ，海氷の下は藻類（アルジー）の生育に好適な環境となる．アイスアルジーは食物連鎖の底辺を支える基礎生産者として極海の海氷域の生態系を維持している．このように海氷周辺域はアルジーの生育に好適な環境であり，アイスアルジーが DMS を大気中に放出することが知られている（Sharma et al., 2012）．海辺で感じることができるいわゆる磯の香りはこの DMS で，この DMS が大気中で酸化し，MSA となり氷床に運ばれてくる．氷床に運ばれてくる MSA 濃度は海氷末端の発生源に強く依存すると考えられているため（Curran and Jones, 2000），MSA 濃度は海氷面積の指標と考えることができる（図 9）．

Abram et al.（2013）はアイスコアから MSA を用いて海氷面積変動を復元するには，1）海氷帯での DMS の生産量，2）DMS から MSA への酸化力，3）氷床への MSA の運搬と堆積プロセス，4）積雪堆積後の MSA の保存状態の 4 点が重要であると指摘している．このなかで，1）を良く反映する条件のアイスコアであれば，よい海氷面積の指標になる．南極沿岸では，アイスコア中の MSA 濃度と周辺海域の海氷面積変動は比較的良い相関が得られている（例えば，Curran et al., 2003; Abram et al., 2013）．最初に南大洋の海氷面積変動と雪氷中の MSA を結びつけた研究は Welch et al.（1993）であるが，Curran et al.（2003）は南極沿岸の Law Dome コアの MSA と周辺海域の海氷面積の関係を統計的に有意に示した最初の論文である．Curran et al.（2003）は Law Dome の MSA 濃度が高いときに冬季の海氷面積が大きいという正の相関を示し，数十年スケールの変動には良い相関があるが数年スケールの変動はあまり一致していないことを明らかにした（図 12）．Abram et al.（2010）は，南極沿岸の複数のサイトで MSA 濃度が高いときに周辺海域の冬季の海氷面積が大きいという正の相関を示し，20 世紀の海氷面積変動を復元している．しかしながら，表 1 にあるように地域によって南極沿岸コアの MSA と周辺海域の海氷面積は正の相関を示す場合と負の相関を示す場合がある．それぞれの論文で正の相関や負の相関の原因についてそれぞれの理由があり，残念ながらプロキシと海氷面積を結び付ける論理の統一見解が得られていないのが現状である．正の相関の理由としてよく用いられているのが，MSA は冬季の極大海氷面積の指標であり，海氷が多く張り出すことでアイスアルジーの生産可能な面積が増えるという解釈である（Abram et al., 2013）．他方で，負の相関の理由は，MSA は夏季の海氷の損失の指標であり，海氷が急速に後退する夏はアイスアルジーから大気への DMS 放出が多くなるという解釈である（Abram et al., 2013）．また，負の相関にはもう一つの理由が提案されており，夏季に海氷が損失することで DMS 発生源（周辺海氷域末端）とアイ

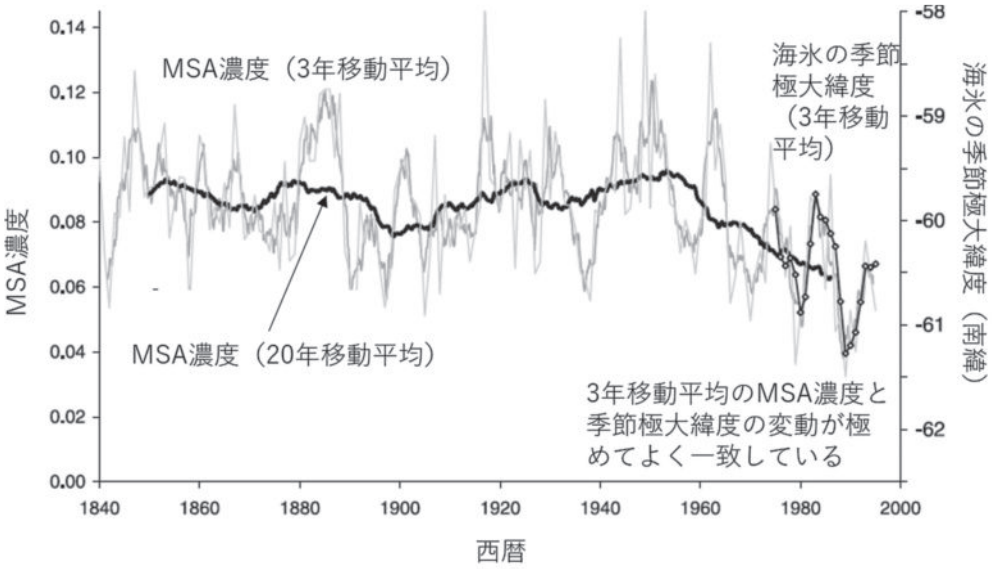

図 12：南極 Law Dome アイスコアの MSA 濃度（1841–1995）と 80E～140E の範囲の季節海氷の極大緯度（1978–）（Curran et al., 2003 を改編）.

表 1：南極での複数のアイスコアの MSA 濃度と周辺海域の海氷面積変動の比較（Abram et al., 2013 から引用）.

アイスコア掘削地名	MSA と海氷面積の関係	主な原因
Beethoven Peninsula	正の相関	冬季の海氷面積
Berkner Island	負の相関	MSA の輸送
Coastal West Antarctica	負の相関	夏季の海氷損失
Dolleman Island	負の相関	MSA の輸送
Dronning Maud Land	負の相関	MSA の輸送
Dyer Plateau	正の相関	冬季の海氷面積
Erebus Saddle	負の相関	夏季の海氷損失
James Ross Island (after 1992)	負の相関	夏季の海氷損失
James Ross Island (before 1991)	正の相関	冬季の海氷面積
Lambert Glacier	負の相関	MSA の輸送
Law Dome	正の相関	冬季の海氷面積
Mount Brown	正の相関	冬季の海氷面積
Newell Glacier	正の相関	海氷面積
Siple Dome	負の相関	夏季の海氷損失
South Pole	正の相関	海氷面積と MSA の輸送
Talos Dome	正の相関	海氷面積と MSA の輸送
West Antarctica (some points)	さまざま	MSA の輸送

スコア掘削地域との距離が短くなり，掘削地点により多くの MSA が運ばれてきたという解釈がある．正の相関も負の相関もどちらが正しいのかという決定的な論拠はいまのところない．つまり，やや邪推した言い方になるが，正の要因と負の要因が絶妙に関与した場合は，南極沿岸コアの MSA と周辺海域の海氷面積に統計的に有意な関係はなくなる．最近の研究として，Thomas and Abram（2016）は南極半島のつけねにあたる Ferrigno アイスコアの MSA の分析から過去約 300 年のアムンゼン–ロス海の海氷面積変動を議論している．アイスコアの MSA は海氷面積変動と正の相関を示し，冬季の海氷面積最大期の指標になることを示唆している．過去 300 年間で最近の数十年は海氷面積が大きく拡大しており，これは温暖化によってアムンゼン低気圧の影響が強まり，南風が強まったことでロス海の氷が北部に流されることが原因であると考察した．

南極内陸は雪の涵養量が低く，MSA が損失・再配分してしまうために指標として用いることは難しいと考え

られている（Abram et al., 2013）．そのため，南極内陸のアイスコアから海氷面積変動を復元するには前節で述べた Na^+ を用いる場合が多い．年涵養量が 10 cm w.e. yr^{-1} 以下の地点では，MSA は積雪堆積後の再配分の影響を強く受けることが示唆されている（Weller et al., 2004）．主要な深層コアである Dome Fuji コアや Dome C コアは年涵養量が約 3 cm w.e. yr^{-1} であるので，MSA を海氷面積変動の指標として用いることができない．

グリーンランド氷床アイスコアによる周辺海域の海氷面積変動復元は南極沿岸よりも難しいとされる（Abram et al., 2013）．その理由として，南極の海氷に比べて，北極海氷は多年氷が発達していること，極点が氷床で緯度ごとに均質な変化をしている南極に比べて，グリーンランド氷床へ輸送される MSA の起源となる海氷セクターの特定が困難であり，かつ輸送経路も複雑であることが挙げられている．それでもいくつか研究があり，グリーンランド内陸は南極に比べて涵養量が大きいために，Na^+ よりも MSA を用いた研究例が多い．例えば，Legrand et al.（1997）は Summit の MSA の濃度が減少していることから，20 世紀の西バルト海の海氷面積が減少していることを示した．また，詳細は後述するが，グリーンランドで MSA を海氷面積変動の議論に使用した最近の研究としては Maselli et al.（2017）が詳しい（図 13）．

4.2.3　臭素（Br）

衛星観測によって海氷（一年氷）から BrO が大気中に放出されていることが観測されており，一年氷が張り出し，光分解が起こる春先に大気中の Br 濃度が極大を持つことが知られている（Nghiem et al., 2012; Spolaor et al., 2016）．もともと Br の起源は海水であるが，海水中の Br^- は主要な塩成分である Na^+ のわずか 0.2% の存在量である（Maselli et al., 2017）．Br^- は高緯度で海氷が張り出す際にブラインに濃縮される（Abbatt et al., 2012）．ブラインチャネルへの Br の濃縮（Pratt et al., 2013），フロストフラワーの形成（Kaleschke et al., 2004），風による剥離（Lieb-Lappen and Obbard, 2015）などを経て大気中に放出されるため，海氷面積変動の指標になると考えられている（図 9）．Sander et al.（2003）は海氷から剥離された海塩を分析し，Br が濃縮していることを明らかにした．Spolaor et al.（2013a, b, 2014）はアイスコアに含まれている Br が Na^+ に対してどれだけ濃縮しているのかという指標（Br enrichment）を用いて，一年氷の海氷面積変動を議論している．しかしながら，Maselli et al.（2017）は Na^+ もまた海氷面積変動を示唆することから，Br enrichment を用いることに懐疑的であり，Br フラックスそのもので海氷面積を議論している（図 13）．Br は人為起源からも放出されるため，近年のグリーンランドコアの Br フラックスは海氷面積変動を反映していない（Maselli et al., 2017）．

最近の南極に関係する研究としてアイスコアではないが，東南極のビクトリアランドの表面雪を採取し，Br と Na^+ から海氷面積変動のプロキシとしての Br を議論した論文がある（Maffezzoli et al., 2017）．彼らは 2013 年にビクトリアランドの Talos Dome や GV7（両者ともイタリアのアイスコア掘削地点）周辺の表面雪を多点で採取し，雪に含まれる Br/Na^+ が海塩比の Br/Na^+ よりも高いことを示した．Br/Na^+ が海塩比よりも高くなることは，このビクトリアランド地域の Br が海氷面積の指標になることを示唆している．Na^+ の起源として海氷域以外（＝海水面）の寄与が大きいことや，MSA と海氷面積の因果関係がうまく説明できていないことから，Br は今のところより信頼できる海氷面積変動のプロキシであるといえる．なお，Br と同じハロゲンであるヨウ素（I）も海氷面積の指標として考えられる（Spolaor et al., 2013a, b）ようだが，アイスコア中のヨウ素（I）の存在度

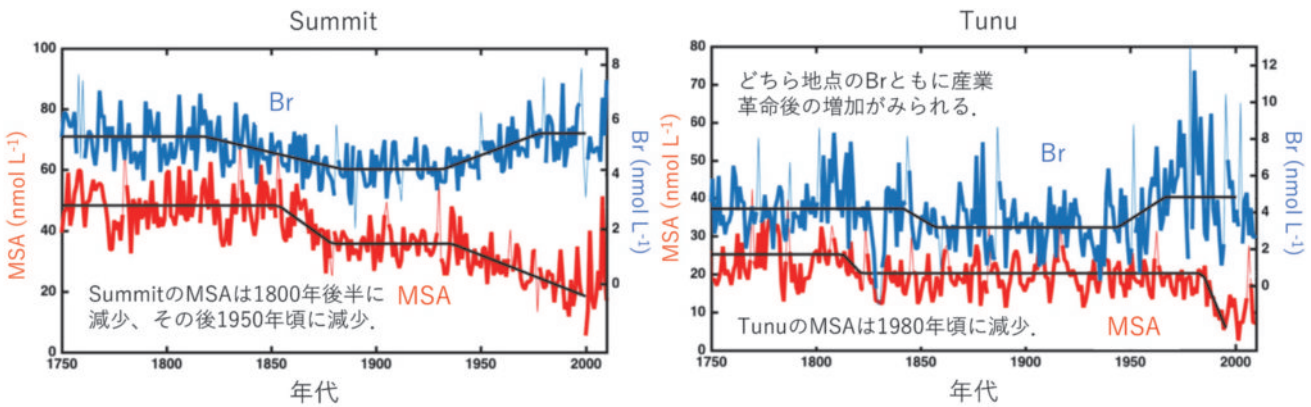

図 13：グリーンランド Summit，Tunu アイスコアによる過去 250 年間の Br，MSA 濃度（Maselli et al., 2017 を改編）．

はBrよりも少ないため，分析精度を向上していく必要がある．

4.2.4 その他のプロキシ

Na^+，MSA，Brの他のプロキシとして，アイスコア中の水の同位体比がある．水は酸素原子と水素原子から構成されているが，両原子とも同位体を持つ．酸素原子（16の質量数）の場合，18の質量数を持つ同位体の存在割合が多く，$^{18}O/^{16}O$の同位体比が，水素原子（1の質量数）の場合，2の質量数を持つ重水素（D）の同位体の存在割合が多く，$D(^2H)/^1H$の同位体比が良く議論されている．海水中に含まれる同位体比を0として千分率（‰）で表現される同位体比をδ値といい，アイスコア中の$\delta^{18}O$，δDは掘削地の気温の指標として良く用いられている．$\delta^{18}O$とδDの重みをつけた差をd値（$d=\delta D-8\delta^{18}O$）といい，水蒸気の起源である海水の状態（海水から大気に水蒸気がどのように蒸発するのか）を表す指標として知られている．海氷が海水を覆うことで，水蒸気の起源の環境が変化するため，d-excessが海氷面積のプロキシとして使用できる場合がある．

Sinclair et al.（2014）は20世紀におけるロス海の海氷面積変動について議論している．ロス海の海氷面積は8–10月に極大を迎え，このときにWhitehall Glacierアイスコアのd値が極小を迎えることから，d値が海氷面積の指標になると考察した．1950年代から1980年にかけてd値が増加しており，この期間海氷面積が現在に比べて小さかったことも明らかにしている．また，1993年から2014年にかけてd値が大きな値を示しており，近年のロス海の海氷面積が大きいことを示唆している．これはSAM（Southern Annular Mode）とENSO（El Niño Southern Oscillations）の正の偏差が強くなったことで南風が強くなり，海氷をより北側の低緯度域まで広げたことが原因であると考えられている．Rahaman et al.（2016）はロス海の反対側のウエッデル海の20世紀における海氷面積変動について議論している．IND-25/B5アイスコアのd値とNa^+を組み合わせることで，1940–1980年にかけて海氷面積が拡大したことを考察した．

アイスコアの涵養量もまた海氷面積の指標として使われることがある．Porter et al.（2016）は南極半島のBruce Plateauの涵養量がBellingshausen海域の海氷面積の指標になることを示唆した．この海域において海水面気圧が高いとき，Amundsen海低気圧が弱まり，これが海氷面積の拡大とBruce Plateauでの降水量の低下につながると考えた．逆に低気圧によるサイクロンが活発になると温暖な環境になり，その結果，海氷面積は減少し，降水量は増える．このようなメカニズムで逆相関関係になることを利用し，20世紀におけるBruce Plateauの涵養量からBellingshausen海域の海氷面積を復元した．その結果，1970年以降，涵養量が増えていることから，Bellingshausen海域の海氷面積が減少傾向を示していることを明らかにした．同様にFurukawa et al.（2017）はグリーンランドSE-Domeにおいて，過去60年間の秋の涵養量が増加していることを明らかにし，その原因としてアイスランド沖の秋の海氷の張り出しが遅くなっていることを示唆した．これは，温暖化によって周辺海域が海氷に覆われる時期がより遅くなったことで，秋の海水からの水蒸気が大気中により多く存在しやすくなったために，秋の涵養量が増えることにつながったことを示唆している．

また，さまざまな条件を与えて，海水や海氷から海塩が大気中に放出され，氷床で乾性沈着または湿性沈着する過程を数値計算（シミュレーション）し，海塩プロキシ（Na^+）が海氷面積の指標になりうるかを評価する取り組みも行われている．たとえば，イギリスのケンブリッジ大学が開発したpTOMCAT（Cambridge parallelized-Tropospheric Offline Model of Chemistry and Transport）によって計算された海塩量を，南極氷床（Levine et al., 2014）やグリーンランド氷床（Rhodes et al., 2017）のアイスコアのNa^+と比較した研究がある．これらの評価は南極ではNa^+は海氷面積よりは気象条件の指標としてのプロキシとなりやすいこと，またグリーンランドでは海氷の拡大がなくても冬のNa^+の極大を示せることなど，Na^+の海氷面積変動のプロキシとしてはやや否定的な結論を示している．こういった化学輸送モデルを組み込んだ数値計算の研究の歴史は浅く，今後の研究の進展が期待される．

4.3 アイスコアを用いた海氷面積変動の復元

最後に，4.2で述べてきたプロキシを用いて，アイスコアから復元された氷期・間氷期スケールでの海氷面積変動をいくつか紹介したい．南極におけるもっとも過去までさかのぼったアイスコアからの海氷面積変動はWolff et al.（2006，2010）で議論されている．Wolff et al.（2006）は，南極内陸の冬季エアロゾルの非海塩性SO_4^{2-}がマイナスになることから，南極Dome Cコアに含まれるssNa^+がフロストフラワーを起源とし，南極海インド洋セクターの海氷面積変動の指標になることを示唆した（図10）．ここでは，最終氷期最盛期のssNa^+フラックスが現在の2倍であり，冬季のインド洋セクターの海氷面積変動も2倍であったことが海底堆積物コアの研究か

ら報告されていることから，ssNa$^+$ フラックスを海氷面積変動の指標として定量的に利用している．過去 80 万年間で大きな気候シフトがあった 44 万年前を境にして，より近年における間氷期の ssNa$^+$ フラックスは小さい．これは，より寒冷であった 44 万年より古い時代の間氷期に比べて，最近の間氷期の海氷面積が縮小していたことを示唆する．また，44 万年を境にして気温と ssNa$^+$ フラックスの相関に大きな違いがみられなかったことから，海氷を基軸とした氷アルベドフィードバックのような気温変動が 44 万年前の気候シフトに大きな影響を及ぼさなかったことも示唆している．Spolaor et al.（2013a）は，南極 Talos Dome に含まれる Br（や I）濃度の分析を行い，最終氷期最盛期の海氷分布域について議論した．Talos Dome の気温に対して Br は正の相関があり，他方で Na$^+$ は負の相関があり（図 14），最終氷期最盛期の海氷分布域末端が南極沿岸から約 500 km 北上していたことを示唆した．彼らは Br と気温が正の相関を示す理由として，氷期は現在に比べて多年氷が発達しており，Br の発生源となる一年氷の分布域が北上したためと考えている．

グリーンランドにおけるもっとも過去までさかのぼったアイスコアからの海氷面積変動は Spolaor et al.（2016）で議論されている（図 15）．Spolaor et al.（2016）は，NEEM アイスコアに含まれる Br を用いて，カナダ北極海域の海氷面積変動を復元した．Na$^+$ に対する Br の過剰値（Br enrichment）が一年氷の海氷面積変動の指標になることを示唆し，Br enrichment が気温の指標となる δ^{18}O 値と正の相関関係にあることを検出した．気温が現在よりも 2–3℃ 高かった 9 千年前に Br enrichment が極大であったことから，この期間の 1 年氷の拡大は最大であり，この拡大は多年氷の減少によると考察した．9–11.5 千年前は完新世のなかでも Br enrichment が低い傾向にあり，この海域の多年氷は完新世初期に発達していたと考えられる．氷期において，Br enrichment はダンスガード・オシュガー・イベント（Dansgaard-Oeschger cycle；グリーンランド氷床コアに記録されている数千年を 1 周期とする気温変動）と正の相関があり，長い亜間氷期（氷期の中でも温暖な時期）の期間の Br enrichment は短い亜間氷期にくらべて高い．これは長い亜間氷期の期間は多年氷の一部が一年氷に置き換わり，Br が発生しやすい環境であったことを示唆している．

産業革命後の海氷面積変動については Maselli et al.（2017）が詳しい（図 13）．Maselli et al.（2017）は MSA と Br を用いて，1750 年から現在までのグリーンランド周辺海域の海氷面積変動を議論している．グリーンランド氷床の頂上である Summit と北部の Tunu でアイスコアを掘削し，後方流跡線解析（空気塊がどこから来たのか時間を遡って計算すること）からそれぞれのアイスコアの中に含まれている MSA や Br が発生した海域を設定した．Summit はアイスランド沖北大西洋域，Tunu はバフィン海域である．Br は人為起源による寄与があり 20 世紀の海氷面積変動のプロキシとしては不適当であるが，MSA を用いることで両海域の海氷面積を復元している．北大西洋域の海氷面積は 1850 年に減少し，その後 1950 年から現在にかけて著しい減少傾向を示している．他方で，バフィン海域は 1980 年まで一定の海氷面積変動を示し，その後現在にかけて減少傾向を示している．これは北大西洋域が海流の影響や緯度の低さによって，産業革命後の気温上昇に海氷の広がりが敏感に応答するのに対して，バフィン海域は寒冷でやや閉じた海域であるために 1980 年までの気温上昇には耐性を示していたが，1980 年からは気温上昇の影響を受け始めていることを示唆している．これらのグリーンランド周辺海域が今後の地球温暖化に対してどのような変化を示し

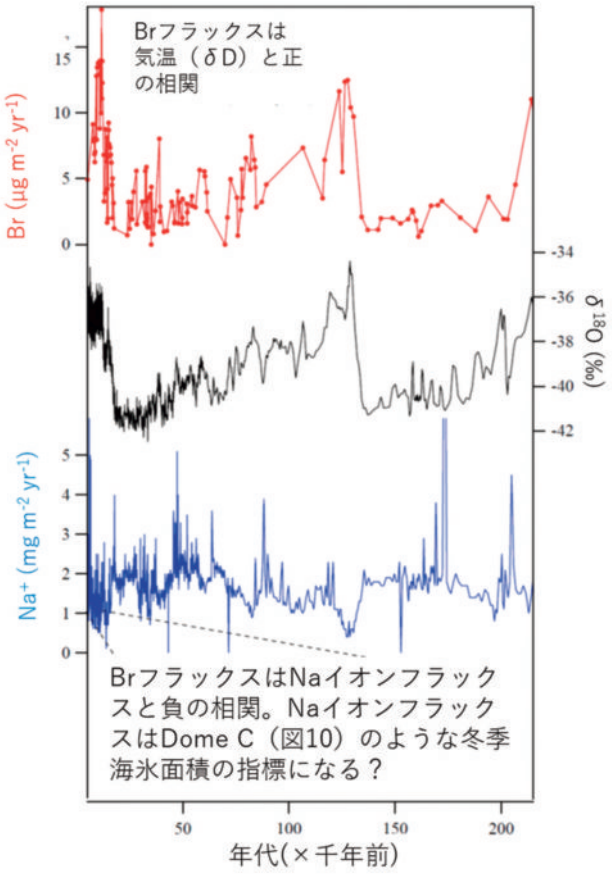

図 14：南極 Talos Dome アイスコアの Br イオンフラックス，水素同位体比（δD），Na$^+$ フラックス（Spolaor et al., 2013a を改編）．

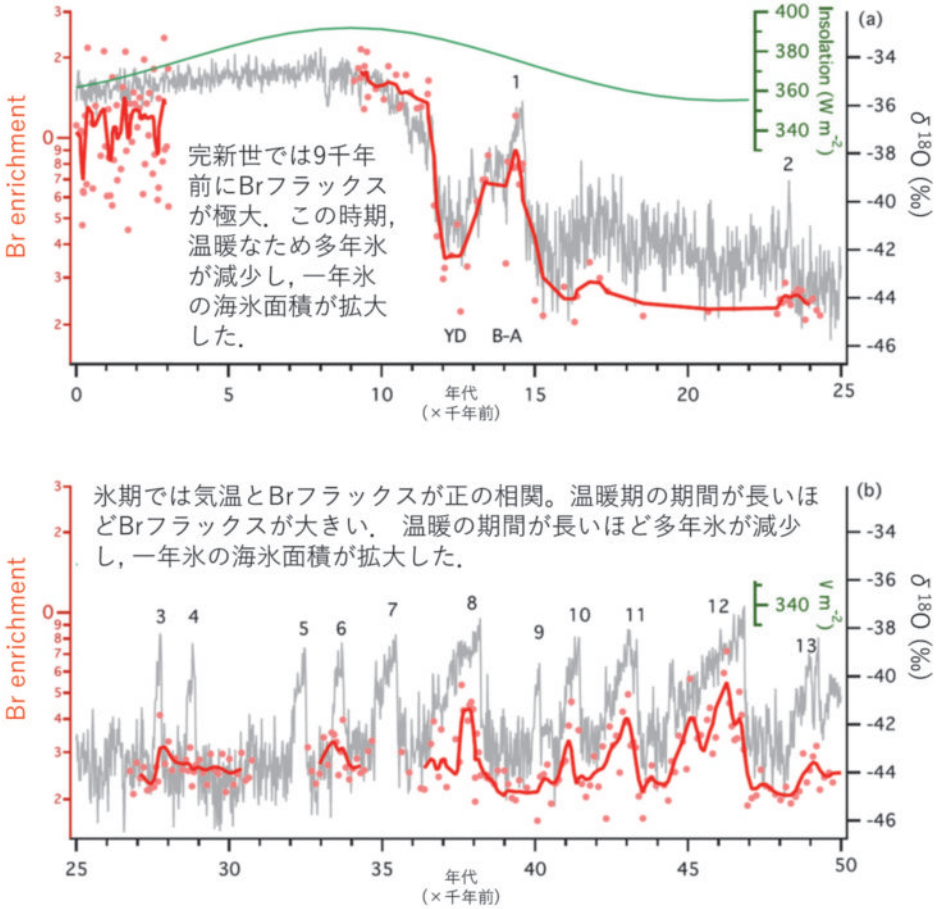

図 15：グリーンランド NEEM アイスコアの Br enrichment と NGRIP アイスコアの気温（δ^{18}O）の関係（Spolaor et al., 2016 を改編）．

ていくのかを追跡していくことは重要である．筆者も 2017 年 5 月にグリーンランド北西部 Sigma A でアイスコアを採取し，過去 150 年間のバフィン海域の海氷面積変動に関する研究に着手している．

5．おわりに

学部生を対象にした教科書ということで，最後に主観を交えた雑感を述べる．これまでの記載が面白くなければ，ここだけでも読んでもらえれば，なんとなくアイスコアから海氷面積を復元することが難しくて，まだまだ研究の余地が残されていることがわかってもらえると期待する．

アイスコアから周辺海域の海氷面積変動がわかるのではないか，という潜在的なアイデアは古くからあったのであろうが，2000 年ごろに Wolff と Rankin らによる ssNa$^+$ を用いた研究と Curran らによる MSA を用いた研究がいわゆるこの分野を活性化させた初期の研究である．彼らの先見性がなければ，この分野の進展はより遅いものになっていたであろう．Wolff は南極内陸アイスコアの成果を Nature に，Curran は南極沿岸のアイスコアの成果を Science に発表し，黎明期としてインパクトある研究成果を残した．黎明期にこれらの一流紙を席巻したことは冒頭で述べたように海氷面積変動を復元することが地球環境を議論するのにいかに重要であるのかを物語っている．この意味において，この分野の研究はかれこれ 20 年くらいの歴史しかないにも関わらず重要なトピックであるといえる．

その後，Na$^+$ や MSA が本当に海氷面積の指標になるのか，というやや反対派の研究者からの巻き返しがあった．筆者は 2008 年にイタリアで当時の（たぶん今も）アイスコア研究をリードしていた欧州連合が主催したアイスコアの国際シンポジウムに参加したことがある．このとき，Wolff が海底堆積物の Gersonde とともに彼の Nature（2006）の内容をもとにした南大洋の海氷面積に関する研究発表をしたときに，まわりの聴衆が小声で「そんなにうまく指標になるわけがないだろう」というニュアンスのことを言っていたことをよく覚えている．Wolff はイギリスからの参加であり，欧州連合の中で関連するエアロゾルの研究者が多く，イニシアチブをとり

たがっていたフランスとイタリアからの反対意見がかったように感じた．筆者は当時 Na^+ が南極内陸の海氷面積の指標になるという論文を投稿中で，どうして指標にならないと考えるのかをいろいろな研究者と議論したことが懐かしい．筆者の独断で書くが，2010 年ごろにはアイスコアからとくに Na^+ について，海氷面積を復元するのはやはり基本的に難しい，というコンセンサスができたような気がする．Wolff の腹心であった Röthlisberger が 2010 年に Dome C アイスコアの氷期の海氷面積変動に Na^+ が指標として使えない，という論文を発表し，特に南極内陸において MSA は積雪堆積後に変質してしまうため，南極内陸で海氷面積変動を示す良い指標はないので研究の進展が難しいと，トーンダウンした気がする．2012 年にまとめられたアイスコアから探る海氷面積変動のレビュー（Abram et al., 2013）に海氷面積変動を復元することの難しさと，将来の研究進展への強い期待がよくまとめられている．

その後，Br がアイスコアと海氷面積変動をふたたび結び付けた．近年になり ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析計）や IC-MS（イオンクロマトグラフ-質量分析計）などの分析機器の向上が Br や I などこれまでアイスコアからの定量分析がやや困難であった分析を多くの研究室で可能にしてきたという背景もある．Br の登場で積雪堆積後の保存が良くない MSA に変わる新しい指標が生まれ，アイスコアから復元する海氷面積変動の研究もやや元気を取り戻してきた感がある．そして，ここ数年間（2014-2017 年）は南極やグリーンランド氷床の様々な地域で Br を用いた海氷面積変動に関する論文が多くみられるようになった．南極内陸のアイスコアに Br の指標を利用した研究もすぐに出てくるであろうし，そうなれば複数回の氷期・間氷期における海氷面積変動ももう少し定量的に議論できるようになるかもしれない．しかしながら，多くの最近の論文はこのサイトのアイスコアはこのプロキシが海氷面積変動として使える（または使えない）というケーススタディー的な内容である．本文中で述べたように正の相関であったり負の相関であったりケースバイケースでアイスコアプロキシがどうして海氷面積変動を示すのかの統一的な論理がない．この意味では 2012 年までの Na^+ や MSA を利用してきた研究と大きな変化はない．しかしながら，いまはいくつかのケーススタディーを集めているにすぎないが，これから数年くらいにこれらを俯瞰する大きなパラダイムシフトがあり，アイスコアからの海氷面積に関する新しい環境プロキシ創成や環境復元手法確立が生まれる段階にあるのかもしれない．海底堆積物コアの IP25 のような有能なプロキシをみつける日が近いようにも感じる．ということで，この分野はいま再び盛り上がりつつあるトピックであり，できれば日本からも成果を出していきたい．最後にこのようなことを書くのは残念極まりないが，本稿に日本人の論文の引用文献がほとんどないことが悲しい現状であり，ぜひ本稿を読まれて興味をもたれ，我こそはという方のアイスコア研究への参画を強く促したい．

謝辞

執筆の機会を与えていただいた川村賢二博士（極地研究所）に感謝します．写真を提供いただきました北海道大学の山本正伸博士，斉藤健さん，的場澄人博士，野村大樹博士に感謝いたします．執筆にあたり，気象庁・NASA のホームページを参考にさせていただきました．お忙しい中，原稿を編集いただくとともに，有益なコメントをいただいた大島慶一郎教授（北海道大学），須藤斎博士（名古屋大学），北川暁子さん（北海道大学）に深く御礼申し上げます．

参考文献

Abbatt, J. P. D., J. L. Thomas, K. Abrahamsson, C. Boxe, A. Granfors, A. E. Jones, M. D. King, A. Saiz-Lopez, P. B. Shepson, J. Sodeau, D. W. Toohey, C. Toubin, R. von Glasow, S. N. Wren and X. Yang (2012) Halogen activation via interactions with environmental ice and snow in the polar lower troposphere and other regions. *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 6237-6271, doi:10.5194/acp-12-6237-2012.

Abram, N. J., E. R. Thomas, J. R. McConnell, R. Mulvaney, T. J. Bracegirdle, L. C. Sime and A. J. Aristarain (2010) Ice core evidence for a 20 th century decline of sea ice in the Bellingshausen Sea, Antarctica. *J. Geophys. Res.*, **115**, D23101, doi:10.1029/2010JD014644.

Abram, N. J., E. W. Wolff and M. A. J. Curran (2013) A review of sea ice proxy information from polar ice cores. *Quaternary Sci. Rev.*, **79**, 168-183, doi:10.1016/j.quascirev.2013.01.011.

Belt, S. T. and J. Müller (2013) The Arctic sea ice biomarker IP_{25}: a review of current understanding, recommendations for future research and applications in palaeo sea ice reconstructions. *Quat Sci Rev.*, **79**, 9-25, doi:10.1016/j.quascirev.2012.12.001

Belt, S. T., G. Masse, S. J. Rowland, M. Poulin, C. Michel and B. LeBlanc (2007) A novel chemical fossil of palaeo sea ice: IP_{25}. *Org. Geochem.*, **38**, 16-27, doi:10.1016/j. orggeochem.2006.09.013.

Brown, T. A., S. T. Belt, A. Tatarek and C. J. Mundy (2014) Source identification of the Arctic sea ice proxy IP_{25}. *Nature Comm.*, **5**, 4197, doi:10.1038/ncomms5197.

Cavalieri, D. J., P. Gloersen and H. J. Zwally (1999) Near-Real-Time DMSP SSM/I-SSMIS Daily Polar Gridded Brightness Temperatures, Version 1. From 1 January 2013 to present. In: Maslanik, J. and J. Stroeve (eds.) NASA National Snow and Ice Data Center Distributed Active Archive Center, Boulder, Colorado. doi:10.5067/AKQDND71ZDLF.

Curran, M. A. J. and G. B. Jones (2000) Dimethyl sulfide in the Southern Ocean: seasonality and flux. *J. Geophys. Res.*, **105** (D16), 20451–20459, doi:10.1029/2000jd900176.

Curran, M. A. J., T. D. van Ommen, V. I. Morgan, K. L. Phillips and A. S. Palmer (2003) Ice Core Evidence for Antarctic Sea Ice Decline Since the 1950s. *Science*, **302**, 1203–1206, doi:10.1126/science.1087888.

Furukawa, R., R. Uemura, K. Fujita, J. Sjolte, K. Yoshimura, S. Matoba and Y. Iizuka (2017) Seasonal-scale dating of a shallow ice core from Greenland using oxygen isotope matching between data and simulation. *J. Geophys. Res.*, **122**, 10,873–10,887, doi:10.1002/2017JD026716.

Gersonde, R., X. Crosta, A. Abelmann and L. Armand (2005) Sea-surface temperature and sea ice distribution of the Southern Ocean at the EPILOG Last Glacial Maximum — a circum-Antarctic view based on siliceous microfossil records. *Quaternary Sci. Rev.*, **24** (7–9), 869–896, doi:10.1016/j.quascirev.2004.07.015.

Gloersen, P. (2006) Nimbus-7 SMMR Polar Gridded Radiances and Sea Ice Concentrations, Version 1. From 25 October 1978 to 20 August 1987. NASA National Snow and Ice Data Center Distributed Active Archive Center, Boulder, Colorado. doi:10.5067/QOZIVYV3V9JP.

Iizuka, Y., T. Hondoh and Y. Fujii (2008) Antarctic sea-ice extent during the Holocene reconstructed from inland ice-core evidence. *J. Geophy. Res.*, **113**, D15114, doi:10.1029/2007JD009326.

Kaleschke, L., A. Richter, J. Burrows, O. Afe, G. Heygster, J. Notholt, A. M. Rankin, H. K. Roscoe, J. Hollwedel, T. Wagner and H.-W. Jacobi (2004) Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry. *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L16114, doi:10.1029/2004GL020655.

Legrand, M., C. Hammer, M. DeAngelis, J. Savarino, R. Delmas, H. Clausen and S. J. Johnsen (1997) Sulfur-containing species (methanesulfonate and SO4) over the last climatic cycle in the Greenland Ice Core Project (central Greenland) ice core. *J. Geophys. Res.*, **102** (C12), 26663e26679, doi:10.1029/97jc01436.

Levine, J. G., X. Yang, A. E. Jones and E. W. Wolff (2014) Sea salt as an ice core proxy for past sea ice extent: A process-based model study. *J. Geophys. Res.*, **119**, 2013JD020925, doi:10.1002/2013JD020925.

Lieb-Lappen, R. M. and R. W. Obbard (2015) The role of blowing snow in the activation of bromine over first-year Antarctic sea ice. *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 7537–7545.

Maffezzoli, N., A. Spolaor, C. Barbante, M. Bertò, M. Frezzotti and P. Vallelonga (2017) Bromine, iodine and sodium in surface snow along the 2013 Talos Dome-GV7 traverse (northern Victoria Land, East Antarctica). *The Cryosphere*, **11**, 693–705, doi:10.5194/tc-11–693–2017.

Maselli, O. J., N. J. Chellman, M. Grieman, L. Layman, J. R. McConnell, D. Pasteris, R. H. Rhodes, E. Saltzman and M. Sigl (2017) Sea ice and pollution-modulated changes in Greenland ice core methanesulfonate and bromine. *Clim. Past*, **13**, 39–59, doi:10.5194/cp-13–39–2017.

Maslanik, J. and J. Stroeve (2004, updated 2017) DMSP SSM/I-SSMIS Daily Polar Gridded Brightness Temperatures, Version 4. From 9 July 1987 to present. NASA National Snow and Ice Data Center Distributed Active Archive Center, Boulder, Colorado. doi:10.5067/AN9AI8EO7PX0.

Nghiem, S. V., I. G. Rigor, A. Richter, J. P. Burrows, P. B. Shepson, J. Bottenheim, D. G. Barber, A. Steffen, J. Latonas, F. Wang, G. Stern, P. Clemente-Colón, S. Martin, D. K. Hall, L. Kaleschke, P. Tackett, G. Neumann and M. G. Asplin (2012) Field and satellite observations of the formation and distribution of Arctic atmospheric bromine above a rejuvenated sea ice cover. *J. Geophys. Res.*, **117**, D00S05, doi:10.1029/2011JD016268.

Porter, S. E., C. L. Parkinson and E. Mosley-Thompson (2016) Bellingshausen Sea ice extent recorded in an Antarctic Peninsula ice core. *J. Geophys. Res.*, **121**, 13,886–13,900, doi:10.1002/2016JD025626.

Pratt, K. A., K. D. Custard, P. B. Shepson, T. A. Douglas, D. Pöhler, S. General, J. Zielcke, W. R. Simpson, U. Platt, D. J. Tanner, L. G. Huey, M. Carlsen and B. H. Stirm (2013) Photochemical production of molecular bromine in Arctic surface snowpacks. *Nature Geosci.*, **6**, 351–356, doi:10.1038/ngeo1779.

Rahaman, W., M. Thamban and C. M. Laluraj (2016) Twentieth-century sea ice variability in the Weddell Sea and its effect on moisture transport: Evidence from a coastal East Antarctic ice core record. *The Holocene*, **26**(3) 338–349, doi:10.1177/0959683615609749.

Rankin, A. M., E. W. Wolff and S. Martin (2002) Frost flowers: Implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation. *J. Geophys. Res.*, **107**, 4683, doi:10.1029/2002JD002492.

Rhodes, R. H., X. Yang, E. W. Wolff, J. R. McConnell and M. M. Frey (2017) Sea ice as a source of sea salt aerosol to Greenland ice cores: a model-based study. *Atmos. Chem. Phys.*, **17**, 9417–9433, doi:10.5194/acp-17–9417–2017.

Röthlisberger, R., X. Crosta, N. J. Abram, L. Armand and E. W. Wolff (2010) Potential and limitations of marine and ice core sea ice proxies: an example from the Indian Ocean sector. *Quaternary Sci. Rev.*, **29**(1–2), 296–302, doi:10.1016/j.quascirev.2009.10.005.

Sander, R., W. C. Keene, A. A. P. Pszenny, R. Arimoto, G. P. Ayers, E. Baboukas, J. M. Cainey, P. J. Crutzen, R. A. Duce, G. Hönninger, B. J. Huebert, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, V. C. Turekian and R. Van Dingenen (2003) Inorganic bromine in the marine boundary layer: a critical review. *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 1301–1336, doi:10.5194/acp-3-1301–2003.

Severi, M., S. Becagli, L. Caiazzo, V. Ciardini, E. Colizza, F. Giardi, K. Mezgec, C. Scarchilli, B. Stenni, E.R. Thomas, R. Traversi and R. Udisti (2017) Sea salt sodium record from Talos Dome (East Antarctica) as a potential proxy of the Antarctic past sea ice extent. *Chemosphere*, **177**, 266–274, doi:10.1016/j.chemosphere.2017.03.025.

Sharma, S., E. Chan, M. Ishizawa, D. Toom-Sauntry, S. L. Gong, S. M. Li, D. W. Tarasick, W. R. Leaitch, A. Norman, P. K. Quinn, T. S. Bates, M. Levasseur, L. A. Barrie and W. Maenhaut (2012) Influence of transport and ocean ice extent on biogenic aerosol sulfur in the Arctic atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **117**, D12209, doi:10.1029/2011jd017074.

Sinclair, K. E, N. A. N. Bertler, M. M. Bowen and K. R. Arrigo (2014) Twentieth century sea ice trends in the Ross Sea from a high resolution, coastal ice core record. *Geophys. Res. Lett.*, **41**, 3510–3516, doi:10.1002/2014GL059821.

Spolaor, A., P. Vallelonga, J. M. C. Plane, N. Kehrwald, J. Gabrieli, C. Varin, C. Turetta, G. Cozzi, R. Kumar, C. Boutron and C. Barbante (2013a) Halogen species record Antarctic sea ice extent over glacial-interglacial periods. *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 6623–6635, doi:10.5194/acp-13-6623–2013.

Spolaor, A., J. Gabrieli, T. Martma, J. Kohler, M. B. Björkman, E. Isaksson, C. Varin, P. Vallelonga, J. M. C. Plane and C. Barbante (2013b) Sea ice dynamics influence halogen deposition to Svalbard. *The Cryosphere*, **7**, 1645–1658, doi:10.5194/tc-7-1645–2013.

Spolaor, A., P. Vallelonga, J. Gabrieli, T. Martma, M. P. Björkman, E. Isaksson, G. Cozzi, C. Turetta, H. A. Kjær, M. A. J. Curran, A. D. Moy, A. Schönhardt, A. -M. Blechschmidt, J. P. Burrows, J. M. C. Plane and C. Barbante (2014) Seasonality of halogen deposition in polar snow and ice. *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 9613–9622, doi:10.5194/acp-14–9613–2014.

Spolaor, A., P. Vallelonga, C. Turetta, N. Maffezzoli, G. Cozzi, J. Gabrieli, C. Barbante, K. Goto-Azuma, A. Saiz-Lopez, C. A. Cuevas and D. Dahl-Jensen (2016) Canadian Arctic sea ice reconstructed from bromine in the Greenland NEEM ice core. *Scientific Reports*, **6**, 33925, doi:10.1038/srep33925.

Thomas, E. R. and N. J. Abram (2016) Ice core reconstruction of sea ice change in the Amundsen-Ross-Seas since 1702 A. D. *Geophys. Res. Lett.*, **43**, 5309–5317, doi:10.1002/2016GL068130.

Welch, K. A., P. A., Mayewski and S. I. Whitlow (1993) Methanesulphonic acid in coastal Antarctic snow related to sea-ice extent. *Geophys. Res. Lett.*, 20 (6), 443–446.

Weller, R., F. Traufetter, H. Fischer, H. Oerter, C. Piel and H. Miller (2004) Postdepositional losses of methane sulfonate, nitrate, and chloride at the European Project for Ice Coring in Antarctica deep-drilling site in Dronning Maud Land, Antarctica. *J. Geophys. Res.*, **109**, 1–9, doi:10.1029/2003JD004189.

Wolff, E., A. M. Rankin and R. Rothlisberger (2003) An ice core indicator of Antarctic sea ice production? *Geophys. Res. Lett.*, **30**(22), 2158, doi:10.1029/2003GL018454.

Wolff, E. W., C. Barbante, S. Becagli, M. Bigler, C. F. Boutron, E. Castellano, M. de Angelis, U. Federer, H. Fischer, F. Fundel, M. Hansson, M. Hutterli, U. Jonsell, T. Karlin, P. Kaufmann, F. Lambert, G. C. Littot, R. Mulvaney, R. Roethlisberger, U. Ruth, M. Severi, M. L. Siggaard-Andersen, L. C. Sime, J. P. Steffensen, T. F. Stocker, R. Traversi, B. Twarloh, R. Udisti, D. Wagenbacha and A. Wegner (2010) Changes in environment over the last 800,000 years from chemical analysis of the EPICA Dome C ice core. *Quaternary Sci. Rev.*, **29** (1–2), 285–295, doi:10.1016/j.quascirev.2009.06.013.

Wolff, E. W., H. Fischer, F. Fundel, U. Ruth, B. Twarloh, G. C. Littot, R Mulvaney., R. Rothlisberger, M. de Angelis, C. F. Boutron, M. Hansson, U. Jonsell, M. A. Hutterli, F. Lambert, P. Kaufmann, B. Stauffer, T. F. Stocker, J. P. Steffensen, M. Bigler, M. L. Siggaard-Andersen, R. Udisti, S. Becagli, E. Castellano, M. Severi, D. Wagenbach, C. Barbante, P. Gabrielli and V. Gaspari (2006) Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. *Nature*, **440**, 491–496, doi:10.1038/nature04614.