



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	A study on inclusions in ice layers formed by melting and refreezing processes in ice cores [an abstract of entire text]
Author(s)	川上, 薫
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第15265号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89611
Type	doctoral thesis
File Information	Kawakami_Kaoru_summary.pdf



学 位 論 文 内 容

博士（環境科学）

氏 名 川上 薫

学 位 論 文 題 名

**A study on inclusions in ice layers formed by melting and refreezing processes
in ice cores**

アイスコアに含まれる融解再凍結によって形成された氷板内の不純物に関する研究

1. はじめに

近年の北極域の温暖化によりグリーンランド氷床の融解は加速している。氷床涵養域では融解水は積雪内部で再凍結し、掘削されたアイスコアで主に氷板として検出される。氷板は大気エアロゾル由来の不純物を再配分し、大気環境プロキシを不明瞭にする。これまでアイスコア中の氷板がどの程度プロキシを不明瞭にしているのかについては氷板中のイオン濃度などいわゆるバルクな分析による数cm分解能の議論にとどまり、詳細に理解されているとはいえない。温暖化による表面融解ひいては氷板形成の影響下において環境プロキシを正しく理解するためには、氷板中の不純物の特徴を明らかにすることが重要である。そこで本研究では、グリーンランドの二つのアイスコアに含まれている氷板中の不純物の存在状態や化学組成を μm 分解能で解析して氷板中の不純物がどのように再配分されるかを考察し、氷板形成に伴う環境プロキシの再配分過程の定量化と氷板形成時の大気環境を反映する新たな環境プロキシを確立することを目的とした。

2. 方法

本研究では、グリーンランド北西部で 2017 年に掘削された全長約 60 m の SIGMA-A アイスコア（SIGMA-A コア；北緯 $78^{\circ} 03' 06''$ ，西経 $67^{\circ} 37' 42''$ ，標高 1490 m, Matoba et al., 2018）および南東部で 2021 年に掘削された全長約 250 m の SE-Dome II アイスコア（SE-Dome II コア；北緯 $67^{\circ} 19' 17''$ ，西経 $36^{\circ} 47' 03''$ ，標高 3160 m, Iizuka et al., 2021）を分析した。まず、これらのアイスコアの年代を推定し年平均涵養量を求めた。また低温室（ -22°C ）において透過光下での目視観察と写真撮影から氷板を検出し、深度および年代、厚さを記録した。その後氷板試料を清浄な状態で融解させ、イオンクロマトグラフと水安定同位体分析を用いて融解水中のイオン濃度と水安定同位体比を分析

した。さらに低温室（−22 °C）において測定顕微鏡で氷板内部の不純物の形状、存在場所、粒径を観察し、顕微ラマン分光器（−30 °C）で不純物の化学組成を同定した。また氷板試料を−22 °C環境で昇華させ残渣として不揮発性不純物を抽出し、走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型 X 線分析装置で不揮発性不純物の形態、粒径、表面積、元素組成を分析した。

3. SIGMA-A アイスコア

(1) SIGMA-A コアの深度-年代スケールの構築と氷板の数と厚さの経年変化

SIGMA-A コアの 6.4 m~60 m 深は冬に極小のピークを示す水素安定同位体比の変動を用いて 1903–2015 年に相当する (Kurosaki et al., 2020) とし、6.4 m より浅い深度では氷板の数や厚さを用いて 2006–2017 年に相当するとした。1903–2017 年の年平均涵養量は 0.36 m であった。また、1903 年から 2017 年にかけては 243 層の氷板が検出され、平均の厚さは 14 mm であった。氷板の数や厚さは北極域の温暖化が顕著に進行している 1995 年以降増加した (96 層; 平均の厚さ 23 mm)。また年層厚に占める氷板厚の割合も同様の傾向を示した。氷床表面で全域融解が生じた 2012 年には厚さ 150 mm の厚い氷板が検出された。

(2) SIGMA-A コアのイオン濃度

SIGMA-A コア全体における平均濃度が最も高いイオン種は Na^+ (平均 $4.51 \mu\text{eq L}^{-1}$) と Cl^- (平均 $5.29 \mu\text{eq L}^{-1}$) であり、他のイオン種の平均のおおむね 2 倍以上であった。これは SIGMA-A サイトが沿岸地域に位置するため海塩由来の不純物の寄与が大きいことを示唆している (Curtis et al., 2018)。

(3) SIGMA-A コアに含まれる氷板中の不純物の特徴

SIGMA-A コアの氷板には融解再凍結によって形成されたと考えられる粒径 $30 \mu\text{m}$ 以上の不純物が存在し、形状から粒子状、ひも状、直方体状の三種類に分類された。直方体状不純物は主に固相の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ からなり、氷結晶粒内部に存在しやすい。ひも状不純物は液相で主に Na^+ と Cl^- を含み、氷結晶粒界に存在しやすい。粒子状不純物はどちらの特徴も示した。以上の三種類の不純物のうちひも状不純物は粒径が $10\text{--}1000 \mu\text{m}$ オーダーであり非常に大きい。このような粒径の大きなひも状不純物は厚さ 150 mm の厚い氷板である 2012 年の氷板にのみ存在した。

(4) 厚い氷板に含まれる不純物の形状と化学組成の特徴

融解水の凍結の際には、凍結の末期に相当する部分における酸素安定同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) の値が小さく、酸素安定同位体比と水素安定同位体比から定義される d-excess の値が大きくなることが知られている (e.g., O'Neil, 1968; Lacelle, 2011)。そこで 2012 年の厚い氷板において $\delta^{18}\text{O}$ の値が小さく d-excess の値が大きい深度を凍結末期と考えた。凍結末期に相当する深度に注目すると、各イオン種の濃度が高く、検出される不純物数が多い特徴がみられた。また凍結末期に相当する深度では、液相で主に Na^+ と Cl^- を含む粒径の大きなひも状不純物が集中して存在した。

4. SE-Dome II アイスコア

(1) SE-Dome II コアの深度-年代スケールの構築と氷板の数と厚さの経年変化

SE-Dome II コアは、5 つのイベントによるタイムマーカー（大規模な融解イベントが検出された 2012 年と 1889 年、水爆実験によるトリチウムピークが検出された 1963 年、大規模な火山噴火が原因と考えられる電気伝導度ピークが検出された 1912 年と 1816 年）および過酸化水素濃度による年層カウンティングから、1799–2020 年に相当するとした。1799–2020 年の過去 221 年間における年平均涵養量は $1.04 \pm 0.20 \text{ m w.e. yr}^{-1}$ であり、北極域の気温変動の影響を受けず一定であった。また、1799–2020 年にかけては 89 層の氷板が検出され、平均の厚さは 10 mm であった。氷板の数や厚さは北極域の温暖化が顕著に進行している 1995 年以降増加した。年層厚に占める氷板厚の割合も同様の傾向を示した。また、氷床表面で全域融解が生じた 2012 年には厚さ 150 mm 以上の厚い氷板が検出された。

(2) SE-Dome II コアのイオン濃度

SE-Dome II コアの総イオン濃度は SIGMA-A コアの総イオン濃度に対して約 5 分の 1 の濃度であり、主成分の一つは SO_4^{2-} であった (平均 $0.95 \mu\text{eq L}^{-1}$)。SE-Dome II コア中の SO_4^{2-} 濃度は 1950–1980 年代に高く (平均 $1.32 \mu\text{eq L}^{-1}$)、人為起源の SO_4^{2-} の排出が最大であった時期と一致する (Fischer et al., 1998)。

(3) SE-Dome II コアに含まれる氷板中の不純物の特徴

SIGMA-A コアの氷板と同様に、SE-Dome II コアの氷板には融解再凍結によって形成されたと考えられる粒径 $30 \mu\text{m}$ 以上の不純物が存在し、形状から粒子状、ひも状、直方体状の三種類に分類された。2012 年の氷板から粒径 0.5 mm にもなるひも状不純物が検出された。直方体状不純物および粒子状不純物の化学組成は SIGMA-A コアの氷板中の不純物とそれぞれ同様の特徴を示した。一方、2012 年の氷板から検出されたひも状不純物は SIGMA-A コアの氷板中のひも状不純物とは異なり SO_4^{2-} を豊富に含

んでいた。

5. 融解再凍結に伴う不純物の再配分メカニズムと新たな環境指標となるひも状不純物

SIGMA-A コアと SE-Dome II コアの氷板に含まれる不純物の分析結果をふまえて、氷板の形成に伴う不純物の再配分過程について考察した。先行研究 (Halde, 1980; Takenaka et al., 1996; Bartels-Rausch et al., 2014 など) では、融解水は不純物を排出しながら凍結し、凍結末期において三叉粒界に不純物が凝集すると報告されている。本研究では氷結晶粒内において固相の $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の粒子状不純物と直方体状不純物が検出された。 Na_2SO_4 と CaSO_4 は共晶温度が $-1.3\text{ }^\circ\text{C}$ と $-0.05\text{ }^\circ\text{C}$ であり、氷板内で固相の塩として存在している可能性が高い。したがって融解水の凍結が進行した際には、まず氷結晶粒内に固相の $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の粒子状不純物と直方体状不純物が形成されることが考えられる。さらに凍結が進行すると、 Na^+ 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} を含むブラインの粒子状不純物が結晶粒界に形成され、その後凍結末期において粒径の大きなひも状不純物が結晶粒界に形成される。なお氷板を形成する氷結晶粒の粒界は面状であるのに対して、三叉粒界は線状である。ひも状不純物は線状の形状として検出されることから、ひも状不純物は先行研究で示唆されたように三叉粒界に形成されることが考えられる。

SIGMA-A コアおよび SE-Dome II コアの氷板内からは、粒径 $100\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$ オーダーの大きなひも状の不純物が共通して検出された。しかしながらひも状不純物の化学組成は2つのアイスコアで異なり、SIGMA-A コアのひも状不純物は Na^+ と Cl^- を多く含む一方、SE-Dome II コアのひも状不純物は SO_4^{2-} を多く含む。このひも状不純物の化学組成の違いは、氷板を形成する融解水のイオン種とイオンバランスの違いによるものであると考えられる。そこで氷板のイオン比とひも状不純物の元素組成比を比較したところ、ひも状不純物の元素組成比は氷板のイオン比をよく保存していることがわかった。さらに、氷板のイオン比は、大気エアロゾル由来の化学物質の沈着量や融解規模による融解水中のイオン比の違いを反映していることが示唆された。以上より、粒径の大きなひも状不純物は氷板が融解再凍結によって形成されたことを示すプロキシとなる。また、ひも状不純物の化学組成を調べることで、エアロゾルの沈着量や融解規模を復元することができる。このような新たなプロキシは、グリーンランド氷床で掘削された深層コアにおける過去の温暖期の融解イベントの特定に役立つと考えられる。また、温暖化の進行に伴いひも状不純物は今後より広い地域ならびにより多くの年で形成されやすくなると考えられるため、将来のアイスコアによる環境復元において重要なプロキシになるといえる。

6. まとめ

本研究ではグリーンランド北西部 SIGMA-A コアおよび南東部 SE-Dome II コアを用いて、氷板の数と厚さによって融解履歴を復元した。また、氷板中の不純物の存在状態や化学

組成から氷板中の不純物がどのように再配分されるかを考察し、氷板形成に伴う環境プロキシの再配分過程の定量化と氷板形成時の大気環境を反映する新たな環境プロキシを確立した。

厚さ 1 mm 以上の氷板が SIGMA-A コア(1903–2017)では 243 層 (平均厚さ 14 mm)、SE II コア(1799–2020)では 89 層 (同 10 mm) 含まれていた。両コアにおける氷板の数や厚さ、年層厚に占める氷板厚の割合は北極域における 1995 年以降の急激な温暖化に伴い増加した。特に氷床表面で全域融解が生じた 2012 年には両コアともに 150 mm 以上の厚い氷板が検出された。SIGMA-A コアの 2012 年の氷板には融解再凍結によって形成されたと考えられる粒径 30 μm 以上の不純物が存在し、形状から粒子状、ひも状、直方体状の三種類に分類された。直方体状不純物は主に固相の硫酸カルシウムからなり、氷結晶粒内部に存在しやすい。ひも状不純物は主に液相で Na^+ と Cl^- を含み、氷結晶粒界に存在しやすい。粒子状不純物はどちらの特徴も示した。ひも状不純物は長さ 1 mm にもなり、 Na^+ と Cl^- を含む多量の融解水の凍結末期に形成されることが示唆された。他方で SE-Dome II コアの氷板においても粒径 30 μm 以上の不純物が検出され、長さ 0.5 mm になるひも状不純物が検出された。SIGMA-A コアの 2012 年の氷板中の不純物とは異なり、SE-Dome II コアのひも状不純物の化学組成は SO_4^{2-} を多く含んでいることがわかった。化学組成の違いは両コアの氷板を形成する融解水のイオンバランスの違いに起因し、不純物の化学組成は融解水中のイオン種や濃度などを反映した。粒径の大きいひも状不純物は過去の温暖期における大規模な融解再凍結を示唆するプロキシとなり、その化学組成は融解水のイオンバランスを示唆するプロキシとなることが考えられる。

7. 引用文献

Bartels-Rausch, T., Jacobi, H.W., Kahan, T. F., Thomas, J. L., Thomson, E. S., Abbatt, J. P. D., et al. (2014). A review of air–ice chemical and physical interactions (AICI): liquids, quasi-liquids, and solids in snow, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 1587–1633. <https://doi.org/10.5194/acp-14-1587-2014>

Curtis, C. J., Kaiser, J., Marca, A., Anderson, N. J., Simpson, G., Jones, V., & Whiteford, E. (2018). Spatial variations in snowpack chemistry, isotopic composition of NO_3^- and nitrogen deposition from the ice sheet margin to the coast of western Greenland. *Biogeosciences*, 15, 529–550. <https://doi.org/10.5194/bg-15-529-2018>, 2018

Fischer, H., Wagenbach, D., & Kipfstuhl, J. (1998). Sulfate and nitrate firn concentrations on the Greenland ice sheet: 2. Temporal anthropogenic deposition changes. *Journal of Geophysical Research*, 103(D17), 21935–21942. doi:10.1029/98JD01886

Halde, R. (1980). Concentration of impurities by progressive freezing. *Water Research*, 14(6), 575–580. doi:10.1016/0043-1354(80)90115-3

Iizuka, Y., Matoba, S., Minowa, M., Yamasaki, T., Kawakami, K., Kakugo, A., et al. (2021). Ice Core Drilling and Related Observations at SE-Dome site, southeastern Greenland Ice Sheet, *Bulletin of Glaciological Research*, 39, 1–12.

Kurosaki, Y., Matoba, S., Iizuka, Y., Niwano, M., Tanikawa, T., Ando, T., et al. (2020). Reconstruction of sea ice concentration in northern Baffin Bay using deuterium excess in a coastal icecore from the northwestern Greenland Ice Sheet. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125, e2019JD031668. doi:10.1029/2019JD031668

Lacelle, D. (2011). On the $\delta^{18}\text{O}$, δD and D-excess relations in meteoric precipitation and during equilibrium freezing: theoretical approach and field examples. *Permafrost and Periglacial Processes*, 22, 13–25. doi:10.1002/ppp.712

Matoba, S., Niwano, M., Tanikawa, T., Iizuka, Y., Yamasaki, T., Kurosaki, Y., et al. (2018). Field activities at the SIGMA-A site, northwestern Greenland Ice Sheet, 2017. *Bulletin of Glaciological Research*, 36, 15– 22. doi:10.5331/bgr.18r01

O'Neil, J.R. (1968). Hydrogen and oxygen isotope fractionation between ice and water. *Journal of Physical Chemistry*, 72(10), 3683–3684. doi:10.1021/j100856a060

Takenaka, N., Ueda, A., Daimon, T., Bandow, H., Dohmaru, T., & Maeda, Y. (1996). Acceleration Mechanism of Chemical Reaction by Freezing: The Reaction of Nitrous Acid with Dissolved Oxygen. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 13874–13884. doi:10.1021/jp9525806