

令和6年度伊藤光昌氏記念学術助成金(研究助成)成果報告書

研究課題番号	R6-R8
研究課題名	グリーンランド南東ドームアイスコアから復元する産業革命以降の大気中の微量金属元素の沈着量・同位体比・化学形態の変化
研究代表者	栗栖 美菜子
所属・職 (または学年)	東京大学大気海洋研究所 講師

1. 背景

産業革命以降、鉛粒子などの自然起源物質に加えて、様々な人為起源物質が大気中へ排出され、鉄や亜鉛などの微量金属元素も大気環境に変化をもたらした。例えば、金属元素が酸性物質と反応し、大気中で溶解性や吸湿性を変化させ、雲水形成度合いなどに影響を及ぼしてきた。また、長距離輸送されて海洋に到達すると、微量金属元素は植物プランクトンにとっての栄養分または有害成分となり、一次生産の程度を変化させて炭素や窒素循環にも影響を及ぼしてきた (Mahowald et al., 2018)。しかし、過去から現在にかけての、人為起源を含む起源別の排出・沈着量の変化や、それに伴う大気・海洋での環境変化の詳細は未解明である。

微量金属元素の排出量や大気・海洋環境の変化を遡る上で有効な試料としてアイスコアが挙げられる。本研究で対象とするグリーンランド南東ドーム (SE-Dome II) アイスコアは、涵養量の大きな地域で採掘されており、産業革命以降の大気環境の履歴を季節レベルの時間分解能で復元することが可能である (Iizuka et al., 2021; Kawakami et al., 2023)。

本研究では、アイスコアに含まれる粒子中の微量金属元素の濃度、安定同位体比、水溶性、化学形態を産業革命から現在にかけて復元し、排出源別の各元素の沈着量、化学形態の変化と、それに伴う大気海洋の環境変化を考察することを目的とした。エアロゾル粒子中の安定同位体比は排出源ごとに特徴的な値を示すため (Kurisu et al.,

2016; Natori et al., 2023)、起源の情報を得ることができる。また、粒子の化学形態や水溶性から、大気中でどのような反応が起きたかについて、その経時・季節変動を明らかにできる。

2. 手法

アイスコア中の微量金属元素の含有量は非常に少ない上に、掘削や、年代ごとに分割する際に用いる金属の刃などに由来する汚染が大きな問題となる。そのため、酸洗浄したセラミックナイフで周囲を1 cm 削ることで汚染を除去できることを確認した。この結果をもとに、北海道大学低温科学研究所の低温室のクリーンブース内でアイスコアの試料処理を行った。1800年から約10年おきに汚染処理を行い、全部で約100サンプルの処理を行った。処理したサンプルは、常温の実験室で融解させたのちすぐに半量をろ過し、残りの半量は粒子も含めて酸で分解して誘導結合プラズマ質量分析計 (ICPMS) で微量金属元素の濃度分析を行った。また、それらを陰イオン交換樹脂で分離した上でマルチコレクター型 ICPMS (Neptune Plus) で鉄 (Fe) と亜鉛 (Zn) の安定同位体比の分析を行った。さらに、一部の試料は昇華させて粒子のみを取り出し、放射光施設で X 線吸収微細構造法により粒子の化学形態分析を行った。

3. 結果・考察

(1) Fe の溶解率と同位体比の変動

全 Fe のフラックスは1800年から現在にかけてははっきりとしたトレンドはなく、横ばいの傾向

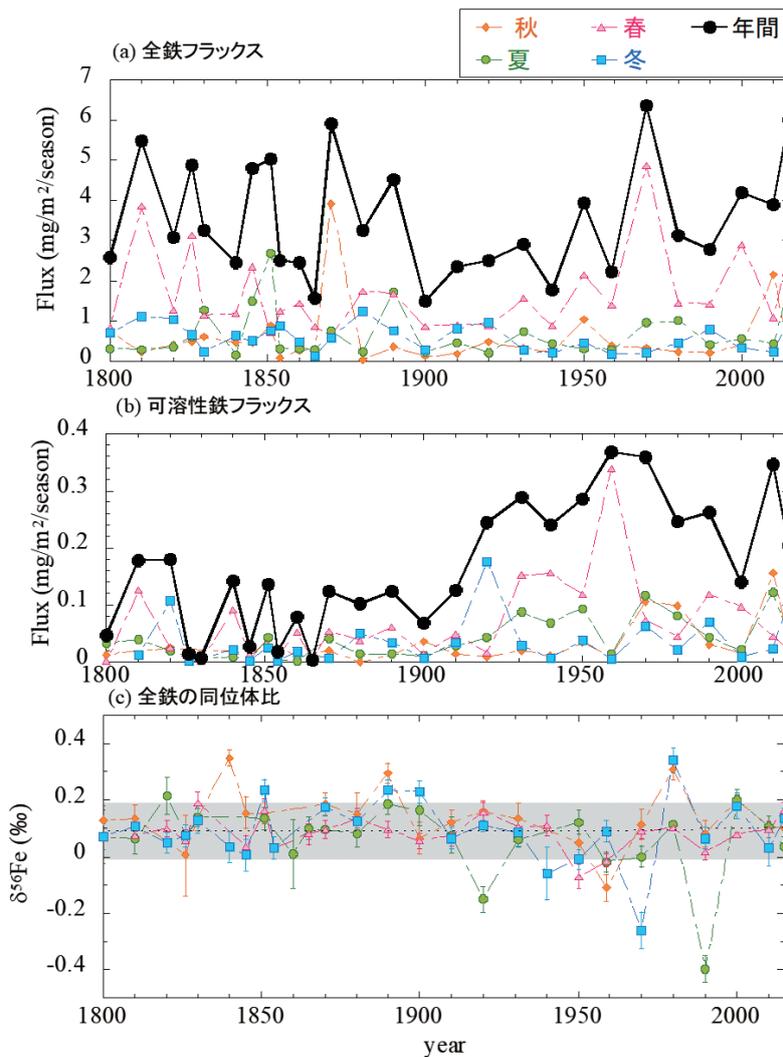


図1. 全鉄と可溶性鉄の季節別・年間フラックス，全鉄の同位体比の季節・年変化。

を示したが、可溶性Feのフラックスは1900年以降増加する傾向が見られた（図1a, b）。全Feに対する溶存鉄の割合（溶解率）を計算すると、1800年代には5%程度だったが、20世紀に入ると、平均10%、最大で20%程度を示すことが分かった。同位体比はほとんどが地殻の平均値である0.1‰に近い値であり、Feの主要な供給源は200年を通して鉱物ダストであり、人為的に排出された燃焼起源鉄の影響は大きく見られなかった（図1c）。溶解率の大きな変動は、Feの起源の違いよりも、硫酸イオンのフラックスと対応しており、大気中で酸性物質と反応することでFeの溶解性が変化したことが考えられる。

(2) Znの同位体比の変動

Znフラックスは、1850年頃に極大を示したあと、1900年にかけて減少し、その後1950年以降から現在にかけて上昇する傾向が見られた（図2a）。濃縮係数（地殻のZn/Alに対する試料のZn/Alの比）も1950年以降から現在にかけて増加する傾向が見られ、人為起源のZnの存在が示された。1970年以降はZn/Alが高いときに地殻平均値（0‰）よりも低い同位体比が検出され、石炭燃焼などの人為的な活動に由来すると推定された（図2b）。一方で、1900年以前には、地殻平均値に近い同位体比のほか、それよりも低い値を示す試料と、高い値を示す試料が検出された。低い同位体比を示す試料は火山噴火に伴うものと

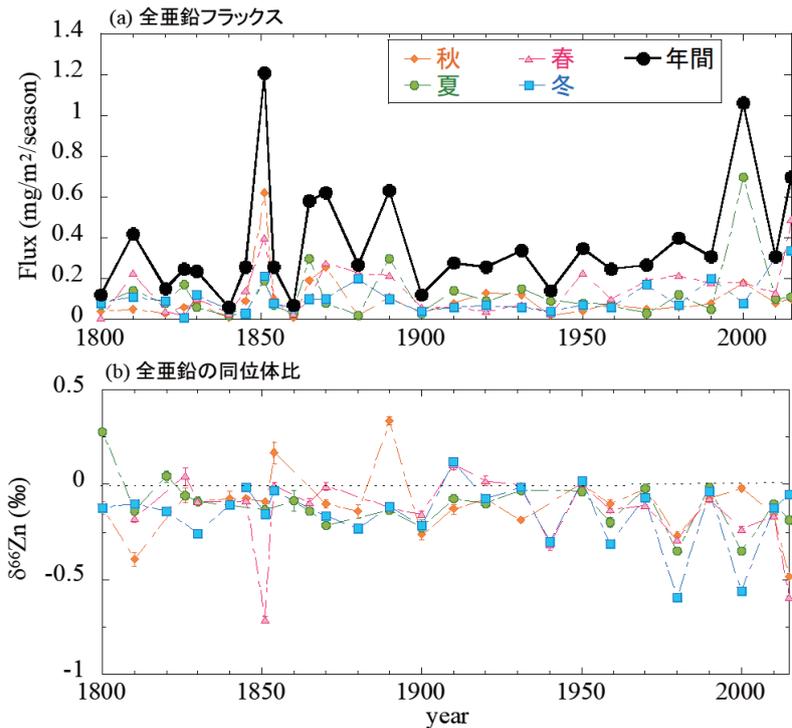


図 2. 亜鉛のフラックスと同位体比の季節・年変化.

推定され、これは火山噴火の指標となるタリウムなどの濃度が高いこと、レアアースパターンが火山灰のものに近いことから支持された。高い同位体比は、1850–1900年に多く検出され、ブラックカーボンの排出量などとトレンドが一致することから、森林火災の影響によるものと推察された。このように、1900年以前には人為起源以外の様々なシグナルが同位体比から検出できることが示唆された。

(3) Fe, Zn, Ca 化学種の変化

X線吸収微細構造法による粒子の化学形態分析の結果、硫酸イオンの排出フラックスが高いときにZnやCaは硫酸塩化合物に、Feは水酸化物に変化していることが分かった。これらの変化は水溶性や吸湿性を変化させ、大気中での挙動や海水中の溶解性を変化させた可能性がある。