

## カナダ北極圏における塵の観察

田崎和江\*・飯泉 滋\*・三宅康幸\*\*・後藤仁敏\*\*\*

### Observation on the nature of dusts from the Arctic circle in Canada

Kazue Tazaki, Shigeru Iizumi, Yasuyuki Miyake and Masatoshi Goto

#### Abstract

The surface and bulk properties of dust samples collected from Resolute and Grise Fiord, the Arctic circle in Canada, were examined by SEM, TEM, EDX, XRD and INAA techniques. The dust samples contain sulfur, halite, anhydrite, calcite and clays, associating a large amount of amorphous materials which were derived from organics and plants. The dust in snow and mud from Resolute and Grise Fiord contain trace elements of Cr, Co, La, Ce, Sm, Eu, Cs and Ba.

Organic hydrocarbon compounds, S-rich micro-spherules, fibrous melanterite and cubic crystals of halite were suggested to be carried along with the combustion products. The dust particles are mixed particles (internal mixture of water-soluble and insoluble materials) with sea-salt particles. The particles have long atmospheric residence time and can be expected to disperse for greater distances from their sources, such as USSR and northern Europe, by the jet wind.

#### 1. ま え が き

地球における人為起源の硫黄酸化物や窒素酸化物の排出量は北半球に集中しており、それらに起因すると考えられる酸性降下物による被害が大きな環境問題となっている。これらの酸化物は大気中を浮遊する際、土壌粒子に沈着されるが、 $\text{NH}_3$  や F が共存するとそれらの沈着量は一層増大すると考えられている (坂本, 1992)。対流圏エアロゾル中の硫酸アンモニウム粒子は、主に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  粒子がアンモニアによって中和されて生成する (岩崎ほか, 1988)。この硫酸アンモニウム粒子は地表付近で多く生成されるが、500m程度の上空ではむしろ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  粒子が多い。従って、上空で雨滴や雪が形成される際、その高度とそれらに含まれる物質との間には関連性があると考えられている (Isono, 1959; Isizuka, 1972)。また北極圏の大気中に含まれ

る低分子ジカルボン酸や炭化水素は高度ばかりでなく、季節によっても変化するとされている (河村ほか, 1991; 鈴木ほか, 1991)。

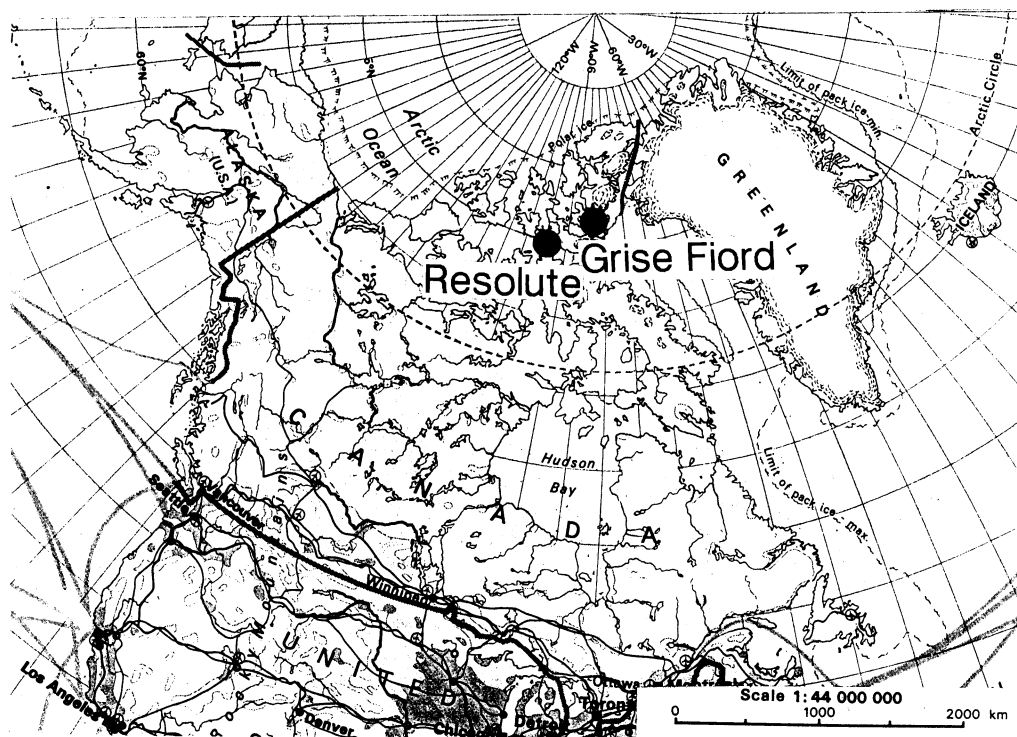
北極圏などの氷床に含まれる塵等を検討することによって、現在のみならず過去の大気環境についての情報も得ることができる。鈴木ほか (1991) はグリーンランドのアイスコアに含まれる炭化水素の深度分布を検討し、人間活動や生物によって大気中に放出された有機物が大気によって長距離輸送されている可能性を示した。北極圏にしばしば発生する「北極スモッグ」はすすが主体で、その大部分は北欧や旧ソビエト連邦の工業地帯からジェット気流によって運ばれたと考えられている (Pelly, 1991)。このように、塵やすすをはじめさまざまな物質が大気によって長距離輸送されることが明らかにされつつあるが、その詳細なメカニズムについては未だ未知の部分が多い。

筆者らは日本学術振興会の国際共同研究「空中輸送された塵の特性」の一環として、1991年6月16日から7月6日までカナダに滞在し、北極圏を含めてカナダの研究者との合同研究を行った。本稿では、カナダ北

\* 島根大学理学部

\*\* 信州大学理学部

\*\*\* 鶴見大学歯学部



第1図 カナダ北極圏における試料採集地，グリスフィオードとレゾリュート

極圏と大陸を横断して行われた今回の研究のうち、北極圏での成果の一部を報告する。

## 2. 試料採取と実験方法

1991年6月中旬から下旬にかけて北緯75度以北のカナダ北極圏、レゾリュート村（コーンウォリス島）とグリスフィオード村（エルズメア島）に滞在し、氷河の氷、氷河から由来する水、河川水、降雪雨、大気中の塵、土壌や岩石についての調査を行うと共に、それらの試料を採取した。氷や水、降雪雨は蒸発濃縮して持ち帰った。これらのサンプルについて、偏光顕微鏡や電子顕微鏡による観察を行うと同時に、必要に応じて放射化分析やX線粉末回折分析を行った。

濃縮された水はけん濁しており、それらを透過型電子顕微鏡（TEM）と走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。TEMは日本電子製 JME2000EX を用い、加速電圧は160 kV で、またSEMは日本電子製 JSM-T220A を用い、加速電圧15 kV で観察した。TEMでは、1-2滴のけん濁液を支持膜を張ったマイクログリッド上に取り付けて観察を行った。大気中の塵はハイボリュームエアサンプラー（Shibata HV-500）

を用い、550 l/min で吸引した。捕集された粉塵はそのままX線粉末回折分析装置（XRD）で分析された。XRDは理学電機製ガイガーフレックスD-1型2013でカウンターモノクロメーターによる  $\text{CuK}\alpha$  線を用い、電圧35 kV、電流20 mA で測定した。

放射化分析は京都大学の施設（KUR）を使用し、次の要領で分析を行った。200 mg の乾燥粉末試料は標準試料（JB1a）とともに、圧搾空気中で1時間照射した。その時の中性子熱流量（ $\text{Pn-2}$ ）は、 $2.75 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{s}$  である。なお、この試料処理法は Musashino (1990) の方法に従った。 $\gamma$ 線強度は、照射した試料を8-10日間冷却した後4000秒間、Ge-Li 検出器で測定した。なお、30日間冷却した試料については8000秒間の測定を行った。それぞれの核種濃度は、Koyama and Matsushita (1980) に従って求めた。

以上の試料の他、今回の調査では、岩石や化石等の採集もおこなった。レゾリュート村の北側には標高200m程度の丘陵があり、下位から苦灰岩・石灰岩・頁岩等から構成される上部オルドビス系-上部シルル系の Allen Bay 層（層厚：1200-1375m）、苦灰岩・石灰岩・頁岩・泥岩等から構成される上部シルル系の

Cape Storm 層 (層厚: 520-670m) および Douro 層 (層厚: 335-460m) が分布している. Allen Bay 層からは床板サンゴ類・直角貝・巻貝等が, Cape Storm 層からは三葉虫・直角貝・異甲類等が, また Douro 層からはサンゴ類・腕足類・ウミユリ等が採取された (後藤, 1992).

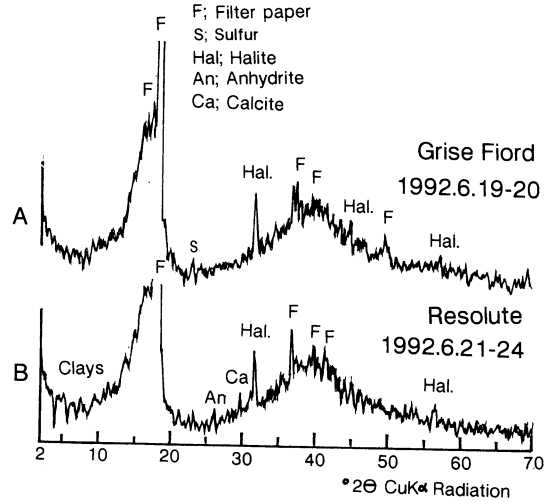
3. 結 果

A. 大気中の浮遊塵

1992年6月19日-20日の2日間グリスフィオードに, また6月21日-24日の4日間レゾリュートに滞在し, エアサンプラーを用いて大気中の塵を採取した. それらのXRDによる分析結果を第2図に示した. 15-20度にかけての強い反射および40度付近の反射(F)は使用したろ紙に由来するものと判断される. 35-45度にかけての高いバックグラウンドは植物あるいは有機物, またはガラス等の非晶質な物質の存在が示唆される. 結晶性の鉱物としては, ハライト (2.8Å) が多く含まれ, そのほか, イオウ (3.8Å)・硬石膏 (An: 3.5Å)・方解石 (Ca: 3.0Å) も認められる. また少量の粘土鉱物(14Å, 10Å, 7Å)も認められる.

B. 雪中の塵と周辺地域の泥の化学組成

グリスフィオードおよびレゾリュートで採取された雪中の塵および両地域の地表に存在する泥について放射化分析により23元素の定量分析を行った (第1表).



第2図 グリスフィオードとレゾリュートにおける大気中の塵のX線粉末回折分析

第1表 グリスフィオードとレゾリュートにおける雪の中の塵と周辺地域の泥の放射化分析結果

			Resolute				Grise Fiord				
			snow	snow	mud	mud	mud (standard=JP1-1)				
元 素	原子量	寿	62201A	62203B	62211	62401	62003	JP1-1	JP1-2	JP1	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	average		2.16	6.31	4.34	3.73	1.89	8.34	8.72	8.4	wt%
Na <sub>2</sub> O	24	中	0.34	0.44	0.42	0.18	1.34	0.04	0.04	0.02	wt%
Sc	average		4.2	9.9	7.7	6.3	3.9	6.2	6.4	7.7	ppm
Cr	average		32	79	58	56	24	2820	2928	2970	ppm
Co	average		6.9	16.6	12.0	12.1	3.0	116.2	119.7	116	ppm
Hf	181	長	1.6	3.0	2.5	2.2	2.5			0.2	ppm
Ta	182	長	0.33	0.86	0.50	0.52	0.25				ppm
Th	average		3.3	7.0	5.8	4.8	5.5			0.18	ppm
U	239	中	1.2	2.5	2.2	1.4	1.5			0.05	ppm
La	140	中	12.2	17.5	15.3	12.9	24.9			3.6	ppm
Ce	141	長	26.3	39.1	29.5	25.6	45.1				ppm
Nd	147	中		35.2							ppm
Sm	153	中	2.2	3.4	2.9	2.5	3.1				ppm
Eu	152	長	0.42	0.64	0.51	0.45	0.66				ppm
Gd	153	長		7.4							ppm
Tb	160	長	0.28	0.39	0.31	0.25	0.33				ppm
Yb	169	長	0.90	1.35	1.70	0.96	0.70				ppm
Lu	177	中	0.18	0.32	0.20	0.21	0.08				ppm
Rb	86	中	79	184	133	136	110				ppm
Cs	134	長	1.9	5.3	4.3	4.2	0.6				ppm
Ba	131	中	230	399	366	334	352			17	ppm
As	76	中	2.14	3.99	3.44	1.90	1.41			0.34	ppm
Sb	124	長	2.58	6.81	5.59	2.67	0.80				ppm

分析は標準試料に JP1-1を用い、中時間照射および長時間照射を行った。試料62201Aはモレーン上の雪溪から採取されたものである。その融水の温度は0.4℃、pHは7.9であった。試料62203Bは氷河の融水によってつくられた幅1m程の流水の底部に堆積した未固結の泥、試料62211はモレーン上の水たまりの底に沈澱した粘土である。また試料62401は丘陵の水たまり周辺の泥で、その水たまりの水温は3.0℃、pHは8.6である。試料62003はグリスフィオードで採取したもので、モレーン下の海岸に堆積した泥である。従ってこのサンプルはグリスフィオード周辺の岩石や土壌の平均に近い組成を示している可能性がある。グリスフィオードの試料については1試料のみのデータしかないが、レゾリュートの試料に比して、Fe, Sc, Cr, Co, Ce, Sb等に乏しく、LaやCeに富む傾向が認められる。これには両地域に分布する岩石の違いが反映しているものと推定されるが、今後の検討が必要である。レゾリュートからの試料は相互に大きな組成上の違いはないが、試料62203Bは、他の試料に比して、Fe, Sc, Cr, Co, Ce, Rb等にやや富んでいる。

### C. 雪中の塵

レゾリュートで観察した雪溪中の塵(第1表, 試料62201A)をSEM(第3図)とTEM(第4, 5図)で観察した。その観察結果は、XRDの結果と一致して、板状の硬石膏(第3図A)やカルサイトの結晶が多く認められる(第3図C, B)。そのカルサイトの表面には、侵食によると考えられる径0.1μm程度の穴が方向性を持って広く分布している。第3図Dはシリマナイトなどの燃焼残留物の粒子であり、ガス等が抜け出した不規則な穴が認められる。また、化石燃料のすすと考えられる、直径1~2μmの不透明の小球粒状物質も多く認められる(第4図)。そのうちのいくつかは、アメーバー状のイオウの被膜に覆われている。

(第4図A, C)。さらに、放射状に結晶成長した繊維状の硫化物が認められる。この物質は、その形態から melanterite (Fe, Zn, Cu, Mg) SO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, または, Gypsum, CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, または, Anhydrite CaSO<sub>4</sub> などの硫酸塩鉱物と考えられる(第5図)。板状結晶を高倍で観察すると、周囲が薄膜~繊維状物質で覆われていることから、単一の硫酸塩鉱物でなく硫化物との混合物であると考えられる(第5図B)。なお、雪の中の塵の試料と比較するために、エアースンプラーにより採取した大気中の塵も観察した。雪の塵

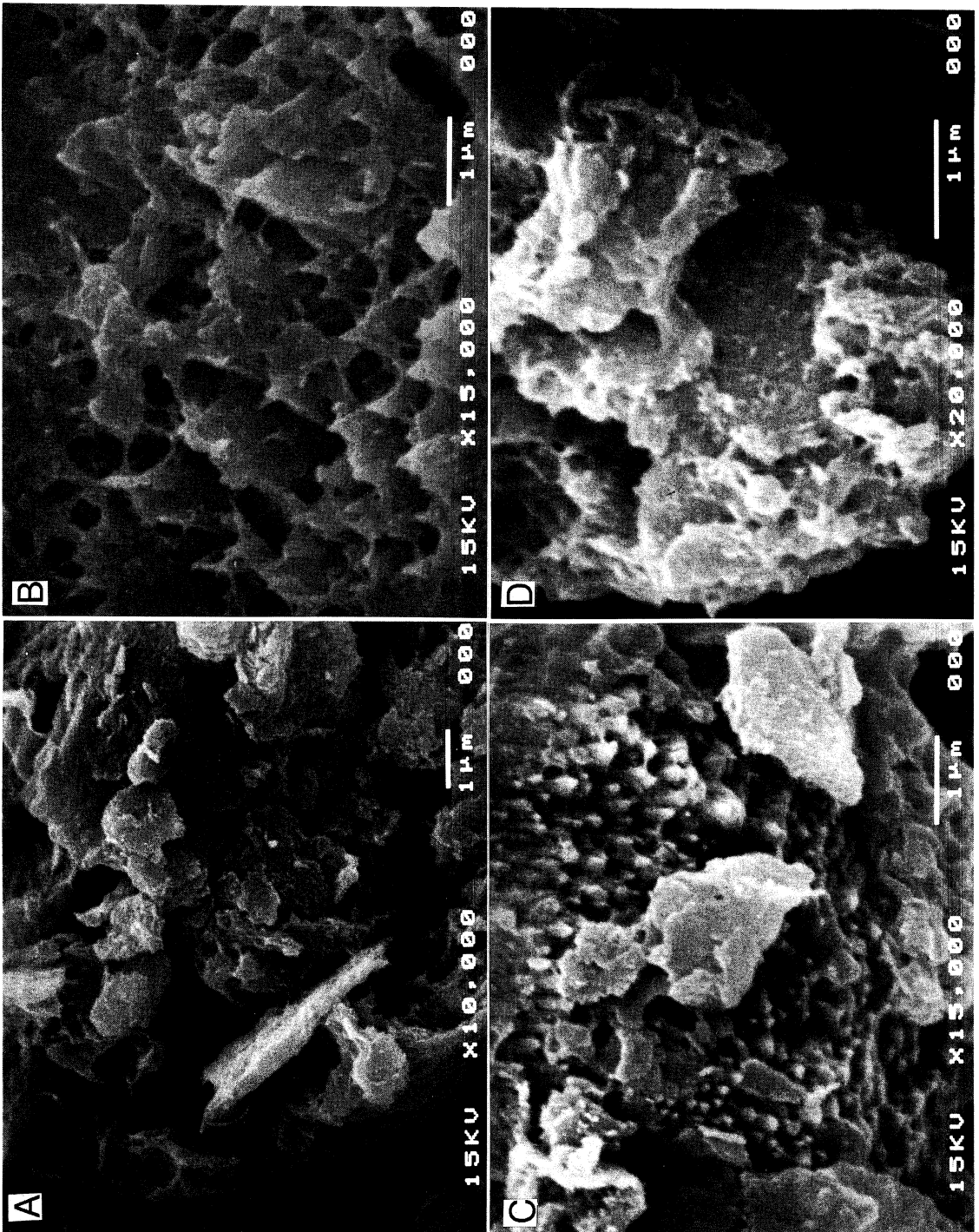
と同様に、すす、硫化物が多量に認められたほか、花粉、孢子など植物性の粒子も多く存在する。

グリスフィオード村の北2kmにある氷河(280mの高さ)中の塵をSEM(第6図)とTEM(第7, 8図)で観察した。鉱物質の粒子(第6図A, Cの左側)の他に、繊維状の生物質の粒子(第6図B, D)も多く認められる。また、アンモニアなどの揮発性物質を含むと思われるだ円の粒子(第7図A)は、電子線の照射により、不透明から、隙間の多い粒子に変化した。細粒の薄膜状粒子は、低結晶性の炭質物であり、化石燃料の燃焼による副産物と考えられる(第7図B)。またXRDの結果でも明らかのように、ハライト(NaCl)の立方体の結晶も多く認められる(第8図A)ほか、イオウは、第8図Bに示したような、アメーバー状を呈し、電子線回折によれば、ブロードなリングを示し、低結晶のイオウであることが明らかとなった(第8図B)。氷河中の塵と比較するために、グリスフィオードにおける大気中の塵も観察した。細粒の粘土鉱物や植物の花粉、孢子、真正細菌類、連鎖状球菌などの生物起源のもののほか、直径1~2μmの球粒のすすも認められる。球粒のすすは、レゾリュートと比べグリスフィオードの方がいくぶん少ない。以上のように、レゾリュートとグリスフィオードにおける雪の中の塵及び大気中の塵には電子顕微鏡観察によって、XRDで認められた結晶性の鉱物のほか、低結晶性のイオウや炭化物、そして花粉や孢子、すすなども含まれていることが明らかとなった。

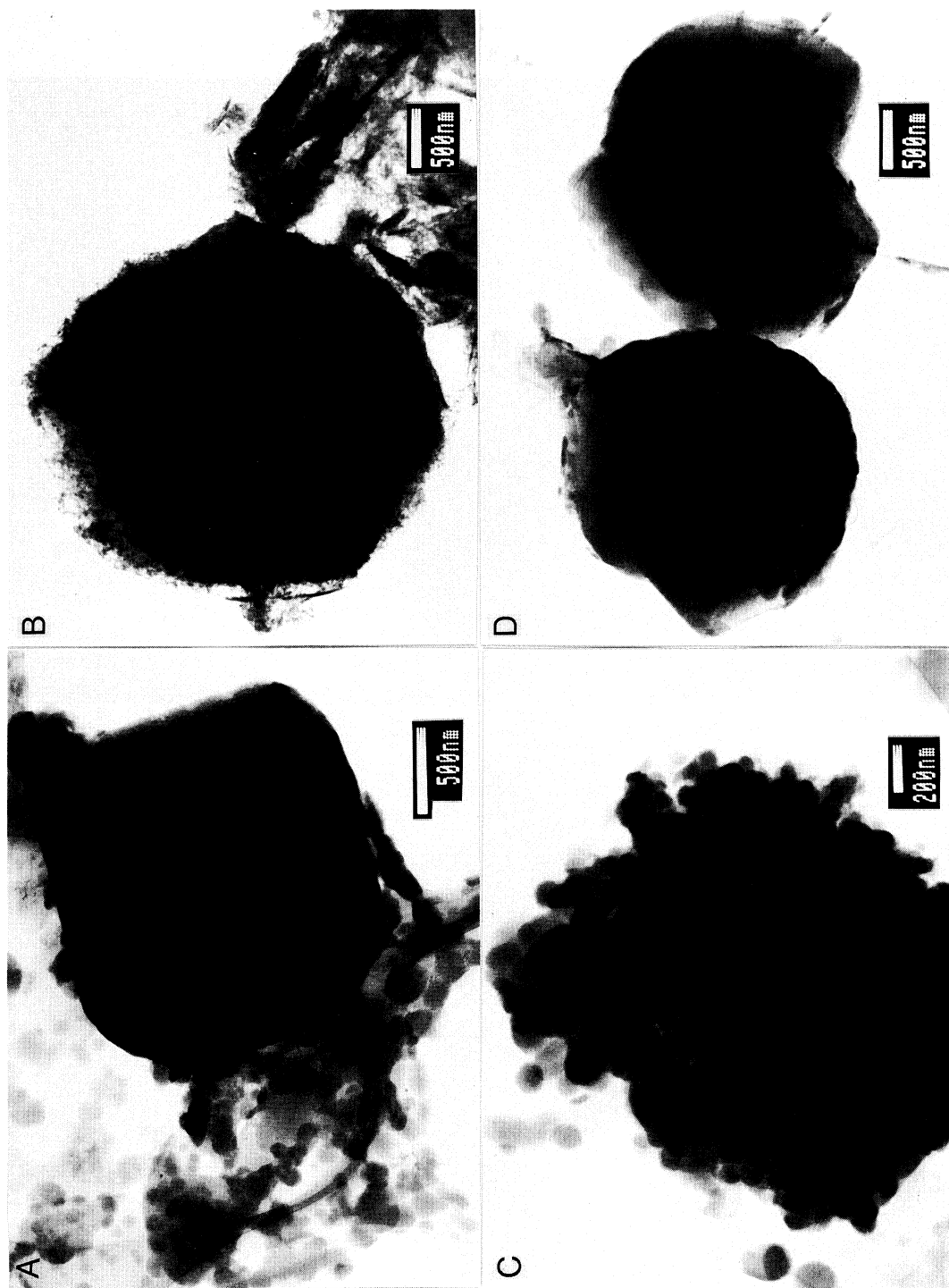
## 4. 討 論

中緯度帯の広範囲の天気の特徴を決めるのは北極圏であり、「北極圏は、北半球の天気の調理場である」といわれている。すなわち、北極圏から寒気団がどのように南下するかによって、中緯度帯の天候の体制が決まる。500ミリバール(約5000m上空)の天気図を見ると、何本かのジェット気流を作りながら、中緯度偏西風が、吹いている(倉嶋, 1989)。したがって、北極、ソ連邦など工業国が排出する人為的な塵が北極圏に入り込む可能性が非常に大きい(Pelly, 1991)。

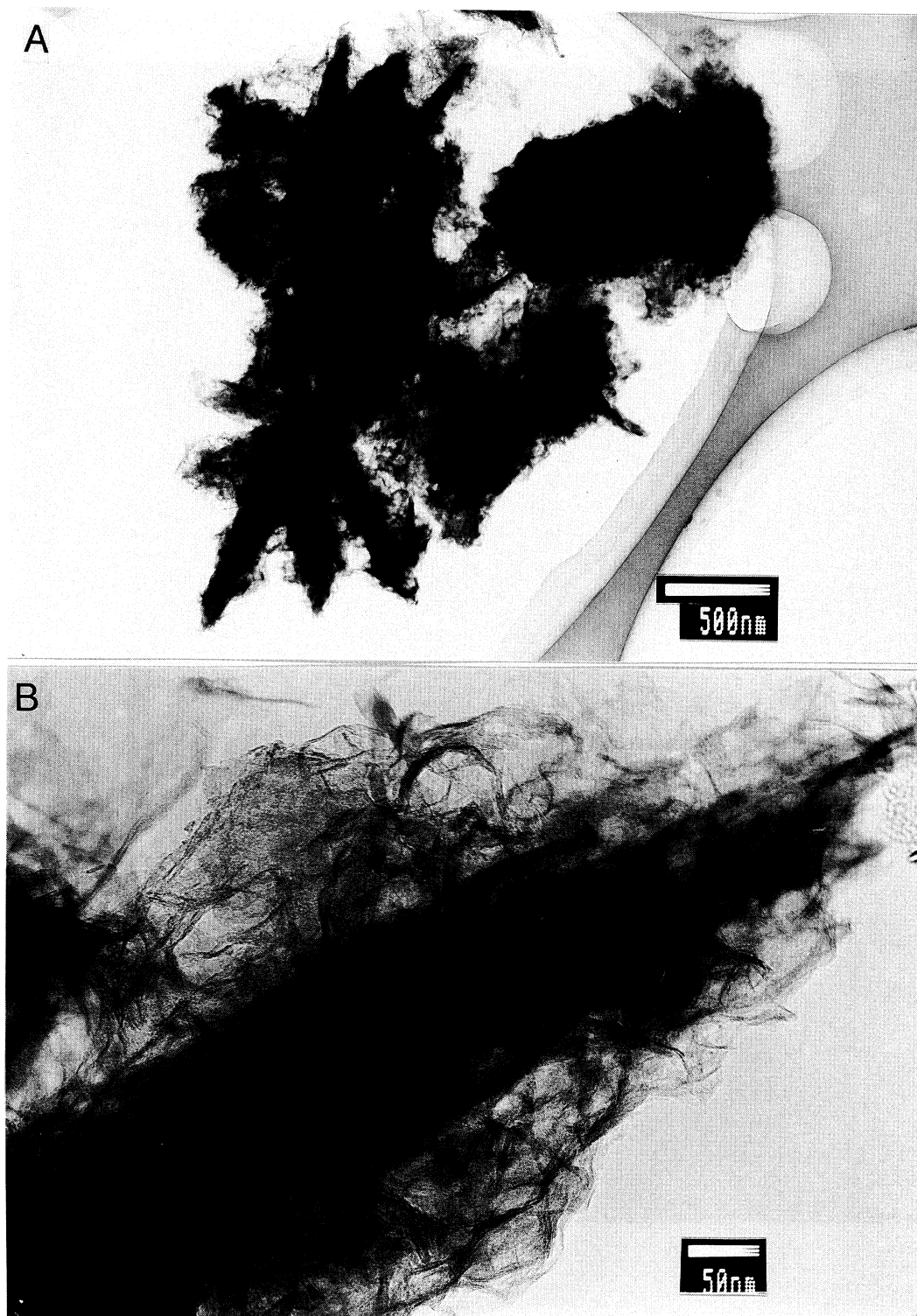
北極の大気中の塵の輸送システムを考える場合、高層の天候の他に、周囲の地形、地質状況、現地你的生活様式、気候変化などが大きなファクターとなる。北極の地形、地質について考えれば、カナダにおける永久凍土の表層は、夏に解け、冬に凍る活動層の厚さが、レゾリュートでは、50cm程度あり、その下には400m



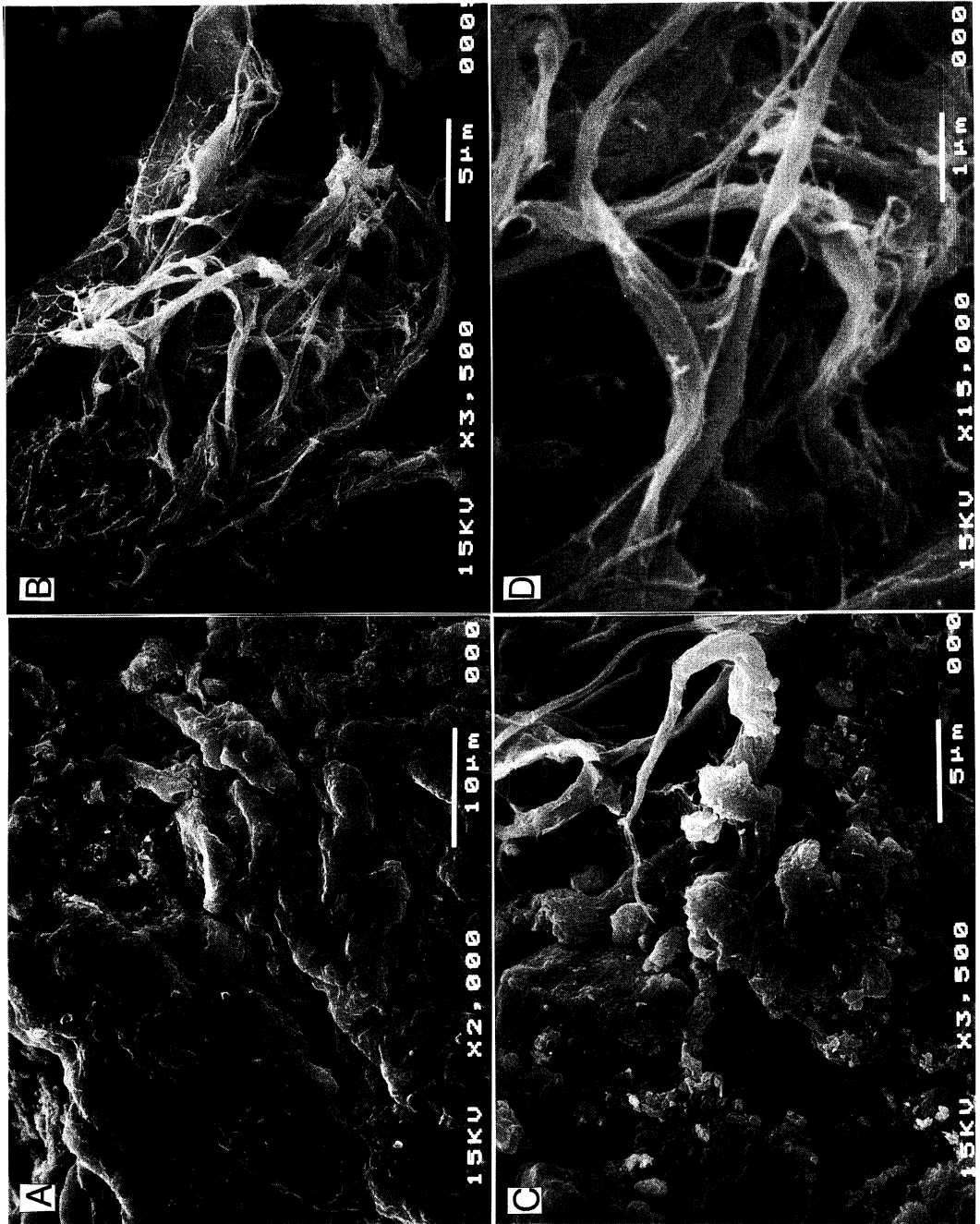
第3図 レゾリュートにおける雪の中の塵の走査型電子顕微鏡写真



第4図 レゾリュートにおける雪の中の塵，特にすすと硫黄の透過型電子顕微鏡写真

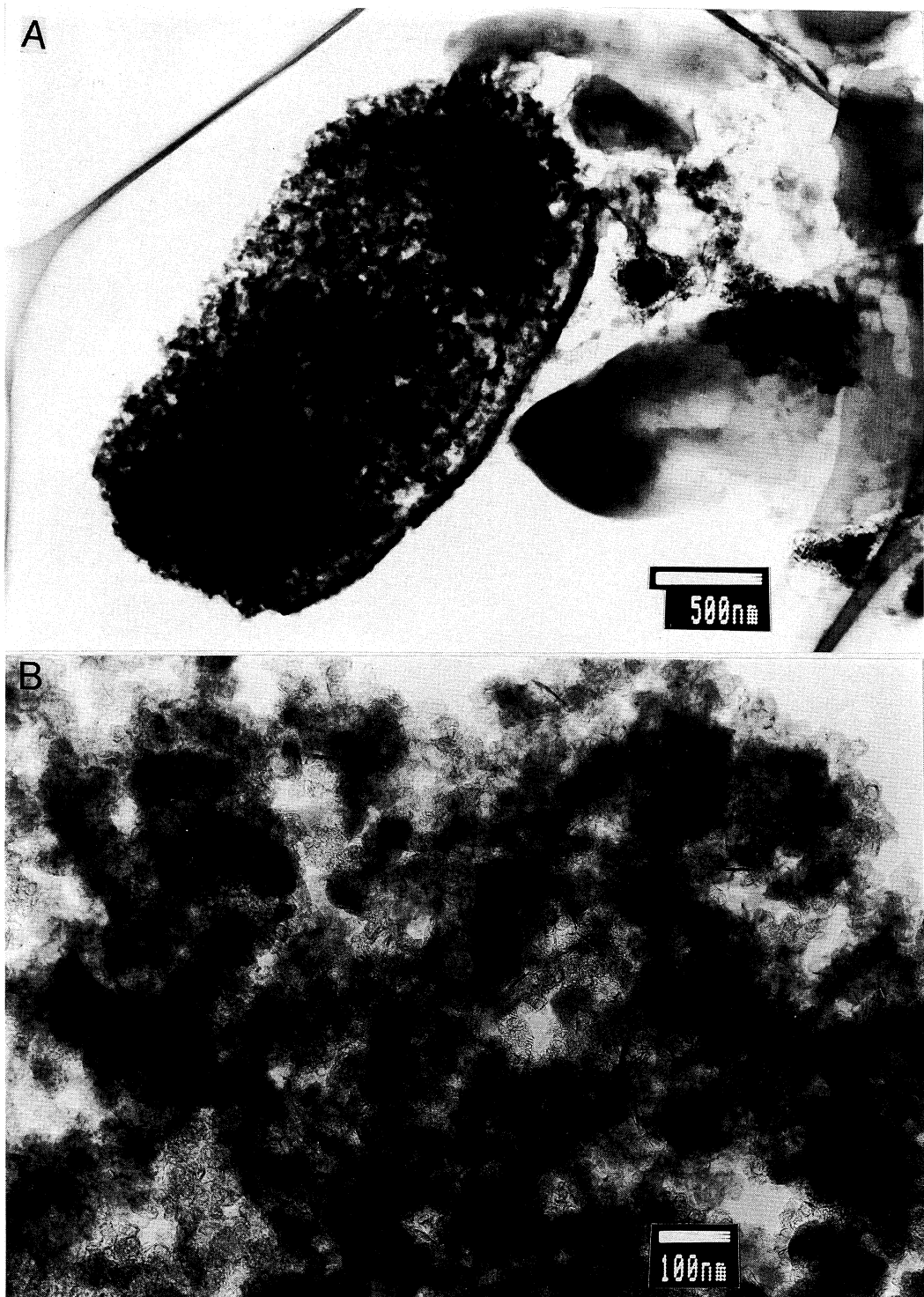


第5図 レゾリュートにおける雪の中の硫黄成分の透過型電子顕微鏡写真

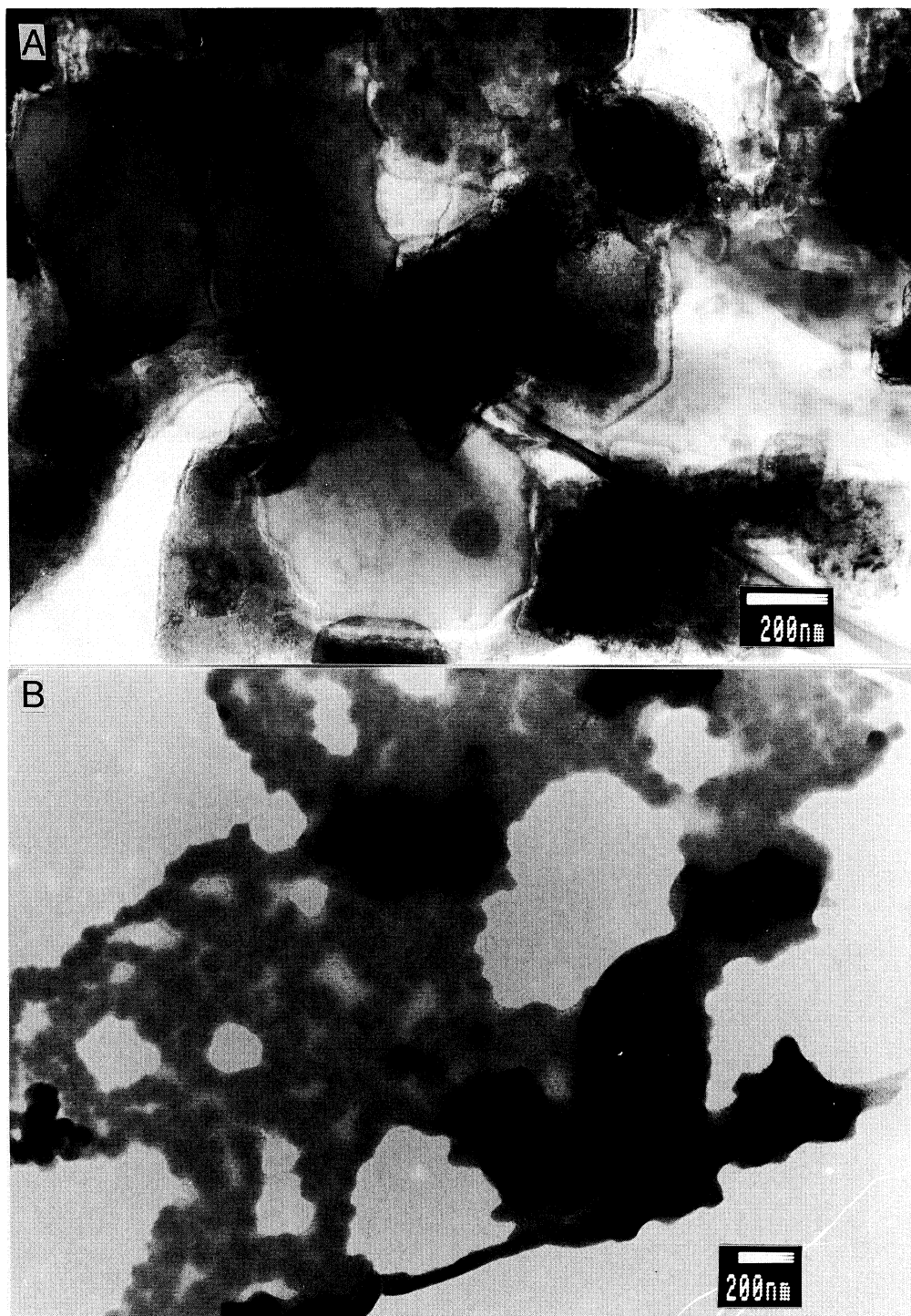


第6図 グリスフィオードにおける雪の中の塵の走査型電子顕微鏡写真





第7図 グリスフィオードにおける氷河（280m）の中の塵の透過型電子顕微鏡写真  
A；揮発性物質，B；炭化物



第8図 グリズフィオードにおける氷河（280m）の中の塵の透過型電子顕微鏡写真  
A；ハライト，B；硫黄

の永久凍土がある。しかし、河川や湖などの熱容量により、永久凍土のまったくないところもある。我々がカナダの北極圏を訪ねた6月下旬～7月上旬の夏でも、気温は+3℃～-3℃で、雪渓や氷河の上空は常に強い寒風が吹きつけている。雪渓、氷河の中の塵は、周囲の季節凍土からの埃、特に、周辺の地質を反映するような苦灰岩、石灰岩、頁岩、シルト岩質の微粒子が含まれている。放射化分析による雪の中の塵とその周辺で採取した泥の微量元素がよく似ていることは、現地の地質を反映していると考えられる。しかし、ある種の元素、例えば、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Sc、Cr、Co、La、Ce、Rb、Ba、Sbなどは、雪の中の塵と現地の泥の組成とに差異が認められ、これらの元素は、いずれも石炭の燃焼残留物や、すずによく認められるものである (Tazaki et al., 1989)。1976年の川崎の大気中の粉塵と比較してみると、Fe、Cu、Zn、と共にCr、やBaが多いので、石炭燃焼以外に金属精練や窯業から人為起源物質の指示元素としてFe、Cr、Baなどが考えられる。さらに今回の電子顕微鏡観察によれば、雪の中の塵には、多くの球粒状のすずや硫化物、炭化物、シリマナイトが花粉や孢子、真正細菌類、連鎖状球菌と共に認められたので、これらの物質は、中緯度帯から空輸された可能性を示唆している。なお、北極の氷雪上に成育が見られるのは、ある種の藻類（氷雪藻）のみであり、藻類以外の微生物群では、氷雪上に特徴的に見いだされるものはない。この氷雪藻については、別に報告する。また、夏期平均気温が0℃以上になると、露岩地帯には、地衣類・コケ類のような植物あるいは藻類・真菌類・細菌類のような微生物が成育する (山口, 1968)。今回の調査でも、ねこやなぎ、ゆきのした科の purple saxifrage や、Arctic poppies がグリズフィオードにおいて見られたが、これらの植物は、レゾリュートでは、非常にまれであった。

大気中の炭化水素についてみると、炭素数が奇数のn-アルカンは、陸上高等植物のワックス由来であり、偶数のn-アルカンは、人為起源である。それらの分布を見ると明らかに陸上植物及び人為起源物質が大気を通して北極圏まで輸送されていることがわかる (坂口他, 1991)。同じく、グリーンランドのアイスコア中の炭化水素についても、陸上で発生した自然および人為起源物質が大気を通して、グリーンランドまで遠距離輸送されていることを示している (鈴木他, 1991)。また、大気に放出された微粒子は、そのまま空輸されるのではなく、大気中の水蒸気やガスと反応し、その

時の気温や湿度により  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  や  $\text{NH}_4\text{Cl}$  などのエアロゾルになる (坂本, 1992)。今回の電子顕微鏡観察 (第4図A, C, 第7図A, 第8図A) は気温が低く、湿度が高いときにはエアロゾルとして存在するが、高温、低湿度では気体に変化する可能性を示している。Okada et al. (1990) も長崎で採集したエアロゾルが電子顕微鏡観察中に変形、脱水、脱ガスした事実を報告している。

## 5. ま と め

カナダ北極圏の大気中の塵、氷雪中の塵、周辺地域の泥のX線粉末回折分析、放射化分析、走査型および透過型電子顕微鏡観察により次のことが明らかになった。

1. 塵の鉱物組成は、ハライト、硫黄、硬石膏、方解石、粘土鉱物であり、これらに多量の有機物、植物などの非晶質物質が存在する。
2. 雪の中の塵は、周辺地域の泥と比べCr、Co、La、Ce、Sm、Eu、Cs、Baに富んでいる。特に、Fe、Cr、Baにおいて大きな差異が認められ、これらの元素は、遠方より飛来した人為起源物質の可能性が高い。
3. 電子顕微鏡観察は、硫酸塩鉱物の形態と結晶性を明らかにし、さらに、硫酸化合物や硫化物との混合している状態を明らかにした。
4. 大気中の塵の中には、鉱物の粒子の他に遠方から飛来した花粉や孢子も認められ、塵の成分の季節的变化を示した。
5. 電子線の照射により変形、脱水、脱ガスを生じた微細粒子が多く認められたが、これらは、アンモニアなどの揮発性成分や塩分である。このことは、大気に放出された微粒子が、そのまま空輸されるのではなく、大気中の水蒸気やガスと反応し、その時の気温や湿度によって、エアロゾルになったりガスになったりすることを示唆している。

## 謝 辞

本研究の一部に、日本学術振興会の国際共同研究費をあてた。

## 文 献

- 藤村 満, 橋本芳一, 1977: 大気浮遊じん粒の粒径別放射化分析結果の例, 日化誌, 20, 902.
- 後藤仁敏, 1992: カナダ北極圏レゾリュート付近の地質と化石, 日本古生物学会1992年年会予稿集, 64.
- Ishizuka, Y., 1972: On the materials of solid particles contained in snow and rain water. Part I. J. met. Soc. Japan, 50, 362-375.
- Isono, K., Kobayashi, M. and Ono A., 1959: The nature and the origin of ice nuclei in the atmosphere. J. met. Soc. Japan, 37, 211-233.
- 岩坂泰信, 大和政彦, 今須良一, 小野 晃, 1988: エアロゾル粒子の電子顕微鏡による形状観察と散乱光の偏光解消度との対比-室内実験-. エアロゾル研究, 3, 36-41.
- Jackson, M.L., Levelt, T. W. M., Syers, J. K., Rex, R. W., Clayton, R. N., Sherman, G. D. and Uehara, G., 1971: Geomorphological relationships of tropospherically derived quartz in the soils of the Hawaiian Islands. Soil Science Society of America Proceedings, 35, 515-525.
- 河村公隆, 安井 治, Barrie, L. A., 1991: 北極大気中の低分子ジカルボン酸の分布と季節変化. 日本地球化学会年会講演要旨集, 21.
- Koyama, M. and Matsushita, R., 1980: Use of neutron spectrum sensitive monitors for instrumental neutron activation analysis. Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 58, 235-243.
- Musashino, M. 1990: The Panthalassa - a cerium-rich Atlantic-type ocean: sedimentary environments of the Tamba Group, Southwest Japan. Tectonophysics, 181, 165-177.
- Okada, K., Naruse, H., Tanaka, T., Iwasaki, Y., Wu, Pei-Ming, Ono, A., Duce, R. A., Uematsu, M. and Merrill, T., 1990: X-ray spectrometry of individual Asian dust-storm particles over the Japanese Islands and the North Pacific Ocean. Atmospheric Environment, 24A, 1369-1378.
- Pelly, D. F., 1991: Pond Inlet community caught between two words. Canadian Geographic, Feb / March, 46-60.
- 坂口 太, 河村公隆, Barrie, L., 1991: 北極大気中の炭化水素の分布と季節変化, 日本地球化学会年会講演要旨集, 20.
- 坂本和彦, 1992: 黄砂上の硫黄酸化物と中国の大気汚染, 重点領域研究〈人間-環境系〉研究報告集.
- 倉嶋厚, 1989: ウェザーマンとしての私の北極圏, 北極圏, 日本放送出版協会, 159-165.
- 鈴木郁子, 河村公隆, 1991: グリーンランド氷床コアの炭化水素の深度分布からみた過去450年間の人間活動の評価, 日本地球化学会年会講演要旨集, 20-21.
- Tazaki, K., Fyfe, W. S., Sahu, K. C. and Powell, M., 1989: Observations on the nature of fry ash particles. FUEL, 68, 727-734.
- 山口辰良, 1968: 一般微生物学, 技報堂.