

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	硫黄・酸素同位体指標から制約する東南極における大気硫黄循環
Title(English)	Sulfur and Oxygen Isotopic Constraints on Atmospheric Sulfur Cycles in East Antarctica
著者(和文)	石野咲子
Author(English)	Sakiko Ishino
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11062号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:吉田 尚弘,和田 雄二,本倉 健,神田 学,上野 雄一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11062号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

### THESIS SUMMARY

系・コース：	応用化学	系
Department of, Graduate major in	応用化学	コース
学生氏名：		
Student's Name	石野 咲子	

申請学位 (専攻分野)：	博士	( 理学 )
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：		
Academic Supervisor(main)	吉田 尚弘	
指導教員 (副)：		
Academic Supervisor(sub)	山田 桂太	

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

南極大陸上の氷床から採取されるアイスコア中の化学成分は、地球の自然の気候変動を復元する上で有益な情報を提供する。大気中の硫酸イオンは太陽放射を散乱するエアロゾル粒子及び雲の生成を通じて地球を冷却する効果を有するため、南極アイスコア中の硫酸は過去の気候変動の理解において重要な物質である。また、南極の大気硫酸は主に、周辺海洋において植物プランクトンが生成する有機硫黄化合物を起源とするため、過去の海洋生物活動と気候との相互作用を理解する上でも重要性が高い。既往研究では、アイスコア中の硫酸フラックスは過去 74 万年間において顕著な変動が見られなかったことから、気候変動に応じた海洋生物活動の大きな変化はなかった可能性が示唆されている。これに対し、他の指標を用いた多角的な検証が求められる中で、硫酸の硫黄・三酸素安定同位体組成は、起源及び生成過程の情報を与える指標として期待される。本学位論文では、東南極内陸部・沿岸部において大気硫酸の硫黄・三酸素同位体組成の季節変動を観測し、その指標有用性を検証するとともに、現在の南極における硫酸の起源及び生成過程の理解を試みた。

第 2 章では、海洋生物由来/非海洋生物由来の硫酸の定量評価に対する硫黄同位体組成 ( $\delta^{34}\text{S}$  値) の有用性の検証を行った。まず、内陸・沿岸の両地点において  $\delta^{34}\text{S}$  値は夏に高く冬に低いという明確な季節変動を示し、その変動が 2 地点間でほぼ一致していたことから、化学反応に伴う同位体分別効果の影響が小さく、 $\delta^{34}\text{S}$  値の変動が硫黄起源の変動を反映していることを確かめた。この結果を踏まえ、各起源の寄与率を推定した結果、海洋生物由来の硫酸が通年の硫酸の 80%以上を占めており、かつ夏期に極大、冬期に極小となる変動を持つことが示された。非海洋生物由来の硫酸の存在量は一年を通じて大きく変化しなかったが、相対寄与率としては冬期に約 50%を占めることがわかった。さらに春期の特定の期間において、海洋生物由来の硫酸の増加に隠れる形で、非海洋生物由来の硫酸が卓越するイベントを発見した。このイベントと同時期に  $^{210}\text{Pb}$  の増加が確認されたことから、他大陸で発生した硫酸が長距離輸送により飛来している可能性が示唆された。

第 3 章では、硫酸の気候冷却効果に関連のある硫酸生成過程について、その復元に対する三酸素同位体組成 ( $\Delta^{17}\text{O}$  値) の有用性の検証を試みた。硫酸の  $\Delta^{17}\text{O}$  値は、内陸・沿岸の両地点において、夏に極小、冬に極大となる明確な季節変動を示した。同時に観測したオゾンの  $\Delta^{17}\text{O}$  値の変動幅は、硫酸の  $\Delta^{17}\text{O}$  値の季節変動幅を説明するには不十分であったことから、硫酸の  $\Delta^{17}\text{O}$  値はあくまで硫酸生成過程の変動に依存していることが支持された。一方で硫酸の  $\Delta^{17}\text{O}$  値は日射量やオゾン濃度と相関を示したことから、この変動は、夏期には日射下で生成される OH ラジカル ( $\Delta^{17}\text{O} = 0\text{‰}$ ) 及び過酸化水素 ( $\Delta^{17}\text{O} = 1.6\text{‰}$ ) といった酸化剤による  $\text{SO}_2$  酸化反応が卓越する一方で、冬には同反応が減衰することで相対的にオゾン ( $\Delta^{17}\text{O} = 26\text{‰}$ ) による酸化反応の寄与が高まる傾向を反映していると推察される。しかし、内陸-沿岸の地域間での  $\Delta^{17}\text{O}$  値の差異を解析した結果、前述の酸化剤濃度の増減に加え、春期には表層雪中の光化学に由来する南極特有のプロセスにより、内陸において特異的に  $\Delta^{17}\text{O}$  値が高くなる可能性が示唆された。また、本研究で観測した大気硫酸の  $\Delta^{17}\text{O}$  値は、先行研究において南極の雪氷試料中で観測された  $\Delta^{17}\text{O}$  値に比べて低いことが明らかとなり、大気-積雪間においてもこれまで考慮されていないプロセスが存在することが示唆された。

第 4 章では、本研究の結論と今後の展望を述べている。南極の硫酸の  $\delta^{34}\text{S}$  値は、大気硫酸の起源を反映する有用な指標であることが示されたため、今後、氷期-間氷期の気候変動における海洋生物活動の増減の復元への適用が期待される。一方で  $\Delta^{17}\text{O}$  値は、本研究で発見した大気中の特異的な値、及び大気-積雪間における指標情報の変質プロセスについて検証するための研究の方向性を提案した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

## 論文要旨

### THESIS SUMMARY

系・コース： 応用化学 系  
Department of Graduate major in 応用化学 コース  
学生氏名： 石野 咲子  
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (理学)  
Academic Degree Requested Doctor of  
指導教員(主)： 吉田 尚弘  
Academic Supervisor(main)  
指導教員(副)： 山田 桂太  
Academic Supervisor(sub)

#### 要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) preserved in Antarctic ice cores is of major interests for understanding the linkage between marine biogenic activity and climate, since atmospheric  $\text{SO}_4^{2-}$  in Antarctica originates mainly from organic sulfur compounds produced by phytoplankton in the surrounding oceans and then  $\text{SO}_4^{2-}$  influences climate through the formation of aerosols and clouds scattering solar radiation. It has been shown that there is no significant fluctuation of  $\text{SO}_4^{2-}$  flux in ice cores through the last eight glacial cycles, which is considered to indicate that there was no significant change in marine biogenic activity in response to climate change. To this context, stable sulfur ( $\delta^{34}\text{S}$ ) and triple oxygen isotopic compositions ( $\Delta^{17}\text{O}$ ) of  $\text{SO}_4^{2-}$  are expected to provide different perspectives since they reflect variations in sulfur sources and chemistry in the atmosphere which cannot be unraveled by concentration observation only. This thesis aimed at examination of applicability of these isotopic signatures and development of understanding on sources and formation processes of  $\text{SO}_4^{2-}$  in the present Antarctic atmosphere, by analyzing seasonal variations of these signatures at inland and coastal sites of East Antarctica.

The analysis of  $\delta^{34}\text{S}$  of  $\text{SO}_4^{2-}$  examined its homogeneity between inland and coastal sites throughout the year, which suggests there is no significant isotopic fractionation during transport towards inland. This result ensures that  $\delta^{34}\text{S}$  can be a strong signature for the source apportionment between marine biogenic and non-marine  $\text{SO}_4^{2-}$ . This finding, in conjunction with the  $\text{SO}_4^{2-}$  records in Antarctic ice cores, will open a perspective implying the increased relative importance of non-marine  $\text{SO}_4^{2-}$  during glacial periods. Furthermore, significant increase in non-marine  $\text{SO}_4^{2-}$  in early summer was found for the first time, which was hidden in the usual increase of marine biogenic  $\text{SO}_4^{2-}$  from spring to summer. Identification of sources of this non-marine  $\text{SO}_4^{2-}$  will be a key step for elucidation of linkage between Antarctic atmosphere and environmental changes at lower latitudes.

The analysis of  $\Delta^{17}\text{O}$  of  $\text{SO}_4^{2-}$  suggested that specific chemistry in Antarctica such as snow photochemistry of reactive nitrogen has considerable influence on  $\text{SO}_4^{2-}$  formation processes in addition to general variations induced by sunlight-driven changes in oxidants (i.e., relative abundance of OH and  $\text{H}_2\text{O}_2$  relative to  $\text{O}_3$ ). Furthermore, the significant gap of  $\Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$  signatures between atmosphere and snow was found, which indicates the existence of unknown processes at atmosphere-snow interface. These findings will contribute to precise interpretation of  $\Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$  records in Antarctic ice cores and thus the reconstruction of the past atmospheric chemistry.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).