

海水タンク実験によるフロストフラワー形成時の海水成分の選択的濃縮

Chemical fractionations of seawater components during frost flower formation in seawater tank experiments

的場 澄人¹, 中山 雅茂², 平松 和彦³, 近藤 ひかる^{1,4}, 西野 沙織^{1,4},
北海道陸別町しばれ技術開発研究所⁵

Sumito Matoba, Masashige Nakayama, Kazuhiko Hiramatsu, Hikaru Kondo, Saori Nishino,
Hokkaido Rikubetsu SHIBARE Cold Technology Development Institute

Corresponding author: matoba@lowtem.hokudai.ac.jp (S. Matoba)

¹北海道大学低温科学研究所, ²北海道教育大学釧路校, ³士別市立博物館, ⁴北海道大学大学院環境科学院,

⁵北海道陸別町しばれ技術開発研究所

¹ Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, ² Hokkaido University of Education, Kushiro Campus, ³ Shibetsu City Museum,

⁴ Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, ⁵ Hokkaido Rikubetsu SIBARE Cold Technology Development Institute

The tank experiments were conducted from January 4 to 10, 2026 in Rikubetsu Town to reproduce the formation of frost flowers and the precipitation of salt particles on the frost flowers and to clarify the conditions under which these phenomena occur. The experimental tank was set up and cooled under natural environmental conditions. During the observation period, frost flowers were observed in the early morning on four days. The frost flowers had a salinity 2 to 3 times that of seawater, and a selective enrichment of SO_4^{2-} relative to Cl^- occurred owing to the formation of mirabilite in the brine.

1. はじめに

北海道東部の阿寒湖や屈斜路湖では、冬季の厳しい結氷期かつ弱風の早朝、薄い湖水や河川氷の表面に、花のような氷結晶が観察されることがある。この結晶は「フロストフラワー（霜の華）」と呼ばれ、その特異で美しい形態から、地域の象徴的な冬の自然現象として知られている。

フロストフラワーは淡水域だけでなく海氷上にも形成され、特にカナダやグリーンランドをはじめとする北極圏の新氷（薄い海氷）上で頻繁に観察される。近年の人工衛星観測や現場観測からは、海氷上にフロストフラワーが形成されることで表面アルベド（反射能）が著しく増加することが報告されており、冬季極域におけるエネルギー収支の変動を評価する上で重要な要素となっている¹⁾。

また、グリーンランドの先住民の間では、海氷上での狩猟時にフロストフラワーを踏む音で獲物が逃げないように注意深く歩くという伝承があり、本現象は極域に生きる人々にとって古くから身近な生活環境の一部でもあった。

1. 1 フロストフラワーの形成条件

フロストフラワーは、経験的に強い冷え込み、弱い風、形成されたばかりの薄い氷という条件が

揃ったときに形成、発達しやすいとされている。外部からの水蒸気供給が必要だという指摘もある。Sytle and Worster (2009)は、室内実験と理論的考察からフロストフラワーが形成される条件が海氷の表面温度に対して気温が15度以上低いこと、大気の相対湿度が40-80%であることを示した²⁾。これ以外にもいくつか室内実験が行われており、形成と成長の過程の系統的な解明が進められている。

1. 2 化学成分の析出と分別

海氷上に形成されるフロストフラワーの特徴の一つに、フロストフラワー上に海水成分由来の塩微粒子が析出することがあげられる。海氷が形成される際、凍結しない塩分は高塩分のブラインとして氷から排出される。一部のブラインは海氷表面へしみ出し、毛細管現象によってフロストフラワーの表面を覆う。低温で乾燥した環境では水分が失われるため、ブラインに含まれる成分が塩として析出する。この過程では化学成分の分別が生じ、臭素やヨウ素などのハロゲン元素を比較的多く含む塩が形成されることがある。これらのハロゲン化合物は反応性が高く、大気中でさまざまな酸化還元反応に関与する。海氷上での観測からは、フロストフラワーの成長に伴って臭素化合物

が選択的に濃縮されることも報告されている³⁾。

1. 3 目的

極域の大気環境の重要な要素の一つであるフロストフラワーの結晶成長過程と塩微粒子の析出過程を明らかにするためには、現地での観測に加え実験室での再現実験が必要である。室内実験では、淡水を使ったフロストフラワーの形成過程に重点を置いた先行研究があるが、海水を使った実験は殆どない。本研究では、フロストフラワーの形成過程と化学成分の分別過程を明らかにするため、屋外に設置した海水水槽を用いた実験を試行した。



図 1 北海道陸別町しばれ技術開発研究所下陸観測地に設置した実験水槽

2. 実験

2. 1 実験水槽のセッティング

実験に使用する海水は 2025 年 12 月 26 日に釧路市桂恋漁港で採取した。実験水槽は 12 月 27 日に北海道足寄郡陸別町内の北海道陸別町しばれ技術開発研究所の下陸観測地に設置した。陸別町は冬季に -30 度近くまで気温が下がること、天候がよく放射冷却による冷却が期待できることから実験地に選択した。水槽には直径 135 cm、深さ 70 cm の円筒形タンクを使用した。タンクの素材にはターポリン（補強布入り塩化ビニルシート）を用いた。海水がタンクの側面に固着しにくい素材で、実験中に海氷が海水に浮いた条件を維持できることを期待した。昨年に行った予備実験では、実環境での冷却過程に近くなるよう水槽の周りを断熱材で覆い海水面だけから冷却するようにしたが、昼間に暖まった海水を夜間に表面からのみで冷却するには時間がかかったことから⁴⁾、今シーズンは、断熱材を調整した。海水上の大気の成層をなるべく保つため水槽の上部外周はビニ

ールシートで覆った。水中の循環ポンプ、ヒーターは稼働させなかった（図 1）。

水槽実験は 2026 年 1 月 5～10 日に行った。毎日夕方に、水槽表面の 1/4～1/3 程度の海水を取り除いて開水面を作り、一晩冷却させたあと、朝 6 時頃に海水の状況と形成されたフロストフラワーと思われる結晶の観察を行った。また、その結晶と海水表面の氷を適宜サンプリングした。毎回新しい開水面を作るのは、新しい結氷面でのフロストフラワー成長を観測対象にすることに加え、古い海水面への水蒸気の供給を意図している。

2. 2. 水槽実験

観測期間中は実験水槽近傍の気温と水槽内の海水温を温度計（おんどとり TR52i; T&D）で計測した。気温測定センサーは自然通気式の放射よけ内に設置した。水面上の気温、湿度、風速は簡易気象計（ケストレル 5500; Kestrel Instruments）で計測した。また、水面直下と直上の温度分布を 5mm 間隔で計測した。極細高感度センサー（TR-5620; T&D）20 本を縦方向に 5 mm 間隔で木製の棒に固定し、中央のセンサーが水面に触れるように棒を固定した。温度は 1 分間隔で計測し、それぞれのセンサー毎に接続したデータロガー（RTR502B; T&D）に記録した。

観測期間中の海水面、海氷面の様子をインターバルカメラで 1 分間隔で撮影した。

2. 3. 試料採取と化学成分分析

1 月 6, 7, 9, 10 日の早朝に形成されていたフロストフラワーは、清浄なステンレスのヘラを用い、結晶毎にポリプロピレン容器に採取した。また、フロストフラワー結晶の近くの海氷表面も削り取ってポリプロピレン容器に採取した。試料は冷凍で持ち帰り、室温で融解後、50 μ L を分取し超純水を用いて 1000 倍に希釈した後、イオンクロマトグラフィー（ICS-2100; Thermo Scientific）を用いて Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 濃度を定量した。陽イオンの測定は分離カラムに CS-12A（Thermo Scientific）、溶離液にメタンスルホン酸 20 mM 溶液、25 μ L サンプルループを用いた。陰イオンの測定には分離カラムに AS-18（Thermo Scientific）、溶離液に水酸化カリウム 23 mM 溶液、25 μ L サンプルループを用いた。

3. 結果

図 2 に実験期間中の実験地の気温、水槽直上の気温と湿度を示す。1/7 を除いて夜間の気温は-

20 度以下で、湿度も 80 %程度を維持した。風速も殆どの期間で 2 m/s 以下であり、先行研究で示されたフロストフラワーが形成される条件²⁾と合致していた。

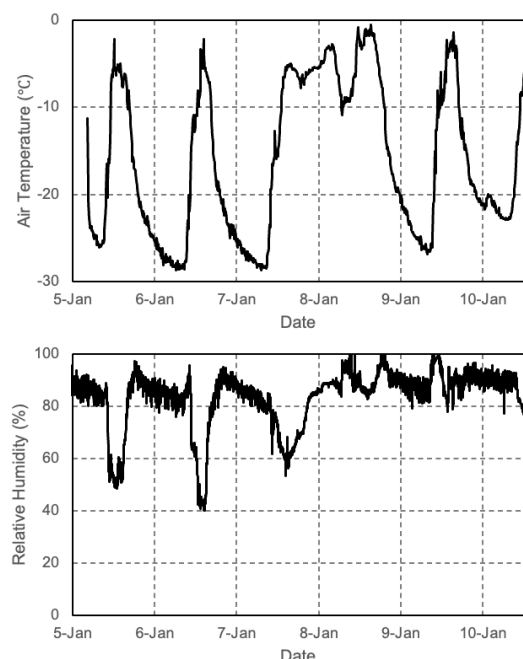


図2 実験地の気温(上)と海水上の相対湿度の(下)時間変化

3. 1. 形成されたフロストフラワー

図3に1月6, 7, 9, 10日の早朝に観測されたフロストフラワーの写真を示す。フロストフラワーは新しい結氷面ではなく、古い方の海氷面に形成され、いくつかは新しい結氷面との境界付近に形成された。形状はいずれも樹枝状であった。1月6, 7日に観測された結晶は直径が3~5 cm程度で高さは1 cm以下であった。1月7日は、1月6日に比べて古い方の海水表面に多くの樹枝状の結晶が観察された。

1月9日と10日は非常に小さな結晶が1, 2つ確認できる程度だった。この二日間は1月6, 7日に比べて夜間の冷え込みが強くなかったこと、前日の夕方の実験開始時に開水面を大きく作ったことによる環境変化が結晶成長に何らかの影響を与えたことが推察される。

1月5~6日の水面上の気温プロファイルの変化を図4に示す。温度の値が急激に上昇し振幅が小さくなっているのは温度センサーが海氷内に取り込まれたためと考えられる。午後4時から気温が急激に下がり午後7時には-20度以下になり翌朝6時に-28.7度の最低気温を示した。1 cm高

のセンサーが海氷内に取り込まれた以降の1 cm高と2 cm高の温度の差は常に10度以上あり、最大で17.2度であった。本観測では、温度センサーを新しい海氷面の上下に設置しており、フロストフラワーが形成された古い海氷面上の温度は測れていないが、古い海氷面上にも強い温度勾配が形成されていたことが伺える。

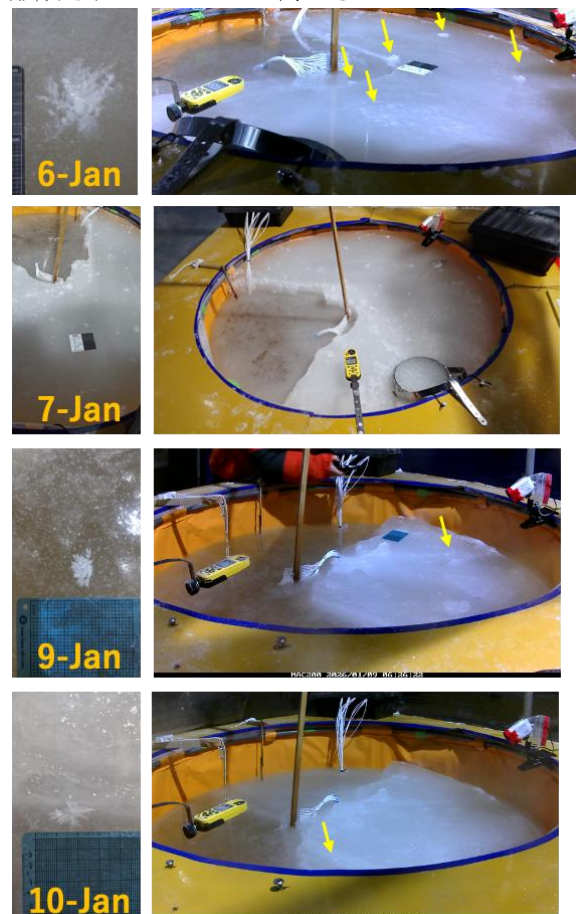


図3 1/6, 7, 9, 10日早朝に観測された実験水槽の海水表面の様子(右)とフロストフラワー結晶の接写写真(左)。写真中の矢印は観察されたフロストフラワーの一部を示す。

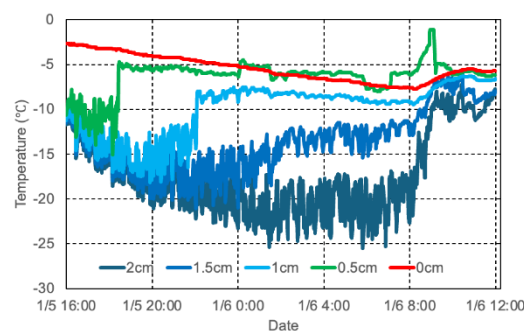


図4 1/5~6日の海氷面上の温度分布の時間変化。実験開始時の水面を0 cmとし0.5 cm間隔で2 cm高までの温度を示す。

3. 2. フロストフラワーと海氷の化学成分組成

表 1 に採取したフロストフラワーと海氷表面試料の濃縮率 (Conc.F), SO_4^{2-} の濃縮係数 (EF SO_4^{2-}), Ca^{2+} の濃縮係数 (EF Ca^{2+}) を示す. 濃縮率は実験に用いた海水中に対する Cl^- の濃度倍率で示した. Cl^- に対する SO_4^{2-} 及び Ca^{2+} 濃縮係数は以下の式で求めた.

$$\text{EF} = ([X] / [\text{Cl}^-])_{\text{sample}} / ([X] / [\text{Cl}^-])_{\text{seawater}}$$

$$X = \text{SO}_4^{2-} \text{ or } \text{Ca}^{2+}$$

1 月 7 日の海氷表面試料を除いた全ての試料で濃縮率は 1 以上であり, 海水が凍結したときに海氷表面をブライン水が覆ったこと, その一部がフロストフラワーの結晶に含まれたこと分かる. SO_4^{2-} の濃縮係数はフロストフラワーでは全て 1 以下, 海氷表面は全て 1 以上であった. 一方 Ca^{2+} の濃縮係数は 1 月 7 日の小さなフロストフラワー以外で 1 以下を示した.

表 1 フロストフラワーと海氷表面の化学成分組成

Date/Sample	Conc. F	EF SO_4^{2-}	EF Ca^{2+}
6-Jan			
Frost flower	3.52	0.45	0.84
Frost flower	2.53	0.75	0.37
Surface of ice (old)	2.01	1.35	0.83
Surface of ice (new)	2.32	1.17	0.92
7-Jan			
Frost flower	1.40	0.40	0.60
Frost flower Small	1.62	0.58	1.10
Surface of ice (old)	0.40	1.18	ND
9-Jan			
Frost Flower	1.34	0.82	0.67
Surface of ice (old)	1.53	1.24	0.84
10-Jan			
Frost flower	ND	ND	ND
Surface of ice (new)	3.1	1.49	0.80

海水を冷却していくと氷結晶が析出して海水成分の濃度が濃くなっていき, -8.2°C で芒硝 (Mirabilite; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), -22°C で石膏 (Gypsum; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が析出することが, 室内実験から指摘されている⁵⁾. また海氷中にイカ石 (Ikate; $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) が析出することも指摘されている⁶⁾. SO_4^{2-} の濃縮係数が海氷表面で 1 以上, フロストフラワーで 1 以下であるのは, 芒硝が海氷表面で析出し, 芒硝が除かれたブライン水に含まれた成分がフロストフラワー上で析出したと考えられる. また, Ca^{2+} の濃縮係数が 1 以下であ

るのは, イカ石が海氷内で析出したため海氷表面のブライン水内の Ca^{2+} 濃度が相対的に低くなったこと, 石膏が析出するほどの温度低下が生じなかったことが考えられる.

4. まとめ

本研究では, 自然環境での水槽実験でフロストフラワーの形成に成功し, 化学分別が生じていることを確認することができた. 次期観測では, 海氷の厳密な温度プロファイルとフロストフラワーの成長速度の測定に重点をおき, 化学分別過程の解明を進めたい.

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 (25K07394), 北海道大学低温科学研究所附属環オホーツク観測研究センター事業費 (環オホーツクネットワーク), 国立極地研究所特別共同研究 (B24-02) の助成を受けたものである.

【参考文献】

- 1) Zatko, M. C. and Warren, S. G. (2015): East Antarctic sea ice in spring: spectral albedo of snow, nilas, frost flowers and slush, and light-absorbing impurities in snow. *Ann. Glaciol.*, **55**(69), 53-64.
- 2) Style, R. W. and Worster, M. G. (2009): Frost flower formation on sea ice and lake ice. *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L11501.
- 3) Hara, K., Matoba, S., Hirabayashi, M. and Yamasaki, T. (2017): Frost flowers and sea-salt aerosols over seasonal sea-ice areas in northwestern Greenland during winter-spring. *Atmos. Chem. Phys.*, **17**, 8577-8598.
- 4) 中山雅茂, 的場澄人, 飯塚芳徳, 西野沙織 (2025). 下陸別に設置した海氷タンクにおけるフロストフラワー生成実験, *北海道の雪氷*, **44**, 35-3.
- 5) Marion, G. M., Farren, R. E. and Komrowski, A. J. (1999): Alternative pathway for seawater freezing, *Cold Reg. Sci. Tech.*, **29**, 259-266.
- 6) 中島遙香, 野村大樹 (2022): 室内実験による海氷内でのイカアイト結晶の析出条件の検討, *雪氷*, **84**(6), 503-514.