

学 位 論 文 題 名

極地氷床中に存在する空気包接水和物結晶の
分布と生成過程に関する研究

学位論文内容の要旨

極寒のため表面積雪層が融解しない南極やグリーンランド氷床では、空気は堆積した雪にそのまま捕捉される。すなわち、氷床中には過去の大気が連続的に貯蔵されていることになる。この特質を活かして過去の大気変動や環境変動の歴史を探るため、南極やグリーンランドで氷床水を掘削採取し、その氷コア試料に含まれる過去の大気の研究を行うことが近年非常に盛んになってきている。特に過去約20万年にわたる炭酸ガス濃度と気温との関係が見いだされたことは、氷床氷コア研究のみならず、地球環境研究のエポックメイキングな発見であった。

深層掘削氷コアを観察すると、気泡はグリーンランドダイスリー氷コアで約1600m南極ボストーク氷コアで約1250mの深さで完全に消滅している。氷床深部では高い静水圧のため、気泡が高圧・低温で安定な空気包接水和物結晶に変化しているからである。すなわち氷床深部では、過去の大気は気泡ではなく空気包接水和物結晶として保存されているのである。このため過去の大気状態を正確に再現するには、空気包接水和物結晶の物理的、化学的研究がぜひ必要であった。しかしながら、こうした研究は現在までほとんど行われてこなかった。

そこで本研究では、氷床氷中に存在する空気包接水和物結晶の分布を測定し、その特徴を明らかにすること、さらに結晶自身の氷床氷中での生成過程を、実験も含めて明らかにすることを目的とした。結晶分布測定の結果から、南極ボストーク基地で掘削された約2500mの氷コア中の空気包接水和物結晶の数密度や平均体積は気候変動とともに変化している事が明らかになった。また空気包接水和物結晶は氷床中で成長していることも明らかになった。さらに氷中に人工空気包接水和物結晶を生成する実験で得られた結果と、氷床氷中の天然結晶の分布とを比較し、氷床氷中での空気包接水和物結晶の生成過程を考察した。

第1章では、空気包接水和物結晶の研究のレビューを示す。第2章では、包接水和物の一般的性質について解説した。

第3章では、南極ボストーク氷コア中に含まれる空気包接水和物結晶の分布測定の結果を示す。

この詳細な空気包接水和物結晶の分布測定から、いくつかの新事実が明らかになった。まず間氷期の水中に含まれる空気包接水和物結晶は、氷期の水中の結晶に比べて数が少なく個々の体積が大きいことを明らかにした。つまり結晶分布は気候変動とともに変化しており、過去の気候変動を示す指標になり得ることを示した。さらに空気包接水和物結晶の体積密度と、過去の氷床高度の変動の指標である含有空気量との相関を表す関係式を提案した。一方空気包接水和物結晶は約500m深で生成されはじめ、数密度、体積密度、平均体積ともに深さとともに増加する。そして1250m以深では気泡は完全に消滅し、空気包接水和物結晶の体積密度は深さ変化を示さず、大きな結晶は成長し小さな結晶は消滅していくことがわかった。観測結果から、空気包接水和物結晶の氷床中での成長速度は結晶の構成分子である気体分子の拡散によって律速されていることも明らかにした。また粒界上の空気包接水和物結晶の直接観測から、氷／水和物結晶の界面エネルギーが水の結晶粒界エネルギーと等しいことを示した。さらにこの値を用いて水中の気体分子の拡散係数を求めた。

第4章では、実験室で行った人工空気包接水和物結晶の生成に関する研究結果を示した。氷床中で気泡が完全に水和物結晶に遷移する時間は数千年から数万年と推定されているが、この長い遷移時間の原因は核生成頻度が極めて低いことによるものであることを明らかにした。核生成さえ起これば、10日間程度の極めて短い時間で結晶の生成を実験室内で行うことに成功した。さらに核生成率の圧力依存性について調べ、その結果から空気包接水和物結晶の核生成モデルを提案した。

第5章では、水中の特定の気泡に着目して行った人工空気包接水和物結晶の生成実験の結果を示す。まず、気泡から空気包接水和物への変化過程を再現することに実験的に成功した。気泡から空気包接水和物への変化の反応速度の温度、圧力依存性を調べ、任意の条件において反応速度を与える式を得た。さらに反応速度の温度依存性から、反応が水分子の拡散によって律速されていることを明らかにした。

第6章では二酸化炭素包接水和物を氷結晶表面上に生成、解離させる実験を行い、炭酸ガスと水との反応を調べた。生成実験の結果、二酸化炭素包接水和物は低温ほど多く生成され反応速度も大きいこと、および氷床水中では気泡表面に生成されている可能性が高いことがわかった。また常圧下で包接水和物を解離させる実験の結果から氷表面上に生成された包接水和物は解離条件下でも長時間安定に存在している事を示した。

第7章では第4、5、6章で得た人工空気包接水和物結晶の生成実験の結果を、第3章で得た天然結晶の分布の結果と比較し、空気包接水和物結晶の氷中での生成過程を考察した。結晶核生

成過程については実験から得られた核生成モデルにより空気包接水和物結晶が氷中の気泡表面に核生成される確率を計算した。その結果はボストークでの空気包接水和物結晶の生成開始深度が500mであるという結果をよく説明する。しかしボストーク氷コアでは気泡から結晶への相変化が完了するのは約1250m深である。気泡から空気包接水和物を生成する実験で、相変化速度は非常に大きいことを示しているので、相変化がある深さで一斉に起こっていない原因は核生成にあることが明らかになった。また結晶成長の律速機構の考察から、気泡から空気包接水和物結晶への相変化は、主として水分子の供給によって律速される事を明らかにした。また天然結晶の分布観察から、相変化後の氷中での結晶成長は主に空気分子の拡散によって律速されていることを示した。

第8章には本論文の総括を述べている。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 前 晋 爾

副 査 教 授 堤 耀 広

副 査 教 授 古 市 隆三郎

副 査 教 授 本 堂 武 夫

極寒のため表面積雪層が融解しない南極やグリーンランド氷床では、空気は堆積した雪にそのまま捕捉され、氷床中には過去の大気が連続的に貯蔵される。このため、南極やグリーンランドの氷床氷を掘削採取し、その氷コア試料に含まれる過去の大気の研究を行うことが近年非常に盛んになってきている。特に過去約20万年にわたる炭酸ガス濃度と気温との関係が見いだされたことは、氷床氷コア研究のみならず、地球環境研究のエポックメイキングな発見であった。

深層掘削氷コアを観察すると、気泡はある深さで消滅し、高圧・低温で安定な空気包接水和物結晶に変化している。すなわち氷床深部では、過去の大気は気泡ではなく空気包接水和物結晶として保存されているのである。このため過去の大気状態を正確に再現するには、空気包接水和物結晶の物理的、化学的研究がぜひ必要である。

そこで本研究では、氷床氷中に存在する空気包接水和物結晶の分布を測定し、その特徴を明らかにすること、さらに結晶自身の氷床氷中での生成過程を、実験も含めて明らかにすることを目

的とした。結晶分布測定の結果から、南極ポストーク基地で掘削された約2500mの水コア中の空気包接水和物結晶の数密度や平均体積は気候変動とともに変化している事が明らかになった。また空気包接水和物結晶は氷床中で成長していることも明らかになった。さらに水中に人工空気包接水和物結晶を生成する実験で得られた結果と、氷床水中の天然結晶の分布とを比較し、氷床水中での空気包接水和物結晶の生成過程を考察した。

第1章では、空気包接水和物結晶の研究のレビューを示す。第2章では、包接水和物の一般的性質について解説した。

第3章では、南極ポストーク水コア中に含まれる空気包接水和物結晶の分布測定の結果を示す。この詳細な空気包接水和物結晶の分布測定から、いくつかの新事実が明らかになった。まず、空気包接水和物結晶の分布は気候変動とともに変化しており、過去の気候変動を示す指標になり得ることを示した。そして気泡が完全に消滅する深さ以深では、空気包接水和物結晶は成長していることがわかった。観測結果から、空気包接水和物結晶の成長速度は結晶の構成分子である気体分子の拡散によって律速されていることも明らかにした。

第4章では、実験室で行った人工空気包接水和物結晶の生成に関する研究結果を示した。核生成さえ起これば、10日間程度の極めて短い時間で結晶の形成することを実験的に示すことに成功した。

第5章では、水中の特定の気泡に着目して行った人工空気包接水和物結晶の生成実験の結果を示す。気泡から空気包接水和物への変化の反応速度の温度、圧力依存性を調べ、反応が水分子の拡散によって律速されていることを明らかにした。

第6章では二酸化炭素包接水和物を氷結晶表面上に生成、解離させる実験を行い、炭酸ガスと水との反応を調べた。二酸化炭素包接水和物は低温ほど多く生成され反応速度も大きいこと、氷表面上に生成された包接水和物は解離条件下でも長時間安定に存在している事を示した。

第7章では第4、5、6章で得た人工空気包接水和物結晶の生成実験の結果を、第3章で得た天然結晶の分布の結果と比較し、空気包接水和物結晶の氷中での生成過程を考察した。その結果、氷床中の空気包接水和物結晶の生成を律速しているのは、核生成であることを明らかにした。また、気泡から空気包接水和物結晶への相変化は、水分子の供給によって律速され、結晶成長は空気分子の拡散によって律速されていることを示した。

第8章には本論文の総括を述べている。

これを要するに、著者は空気包接水和物結晶生成に関し、多くの新知見を与えたもので、応用物理学、結晶工学の分野に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。