

学 位 論 文 題 名

Location and chemical form of water-soluble impurities
and air bubble to clathrate hydrate transformation
in polar ice sheets

（極地氷床中に存在する水溶性不純物の分布と化学状態ならびに
空気包接水和物結晶の形成過程に関する研究）

学位論文内容の要旨

極地氷床において掘削された深層氷コアは、高い時間分解能で古気候復元を可能にするばかりでなく、過去の大気組成を与える唯一の直接的な情報源である。しかし、より詳細に古環境情報を氷コアから読み取るためには、気候プロキシが氷床表面に堆積して以降の位置的・質的变化を考慮する必要があり、そのためにはシグナルの変化に関与している物理過程を理解する必要がある。そこで本研究では、この問題に直結した以下の二つの課題について氷コアの物理解析研究を行った。

（1）極地氷床中に存在する水溶性不純物の分布と化学状態：イオンクロマトグラフィー分析で得られる融解水のイオン濃度の深さプロファイルは、過去の気候・環境の指標として氷コア研究における主要な解析項目となっている。しかし、最近になって、結晶粒界を通る不純物の拡散が本来の古気候情報を大幅に変質させてしまうほど大きい可能性が指摘され、イオン濃度プロファイルの気候プロキシとしての信頼性が大きな問題となっている。この問題の解決には、水溶性不純物が氷結晶組織のどこにどのような状態で存在するのかという基本的な知見が不可欠である。そこで本研究では、水溶性不純物の分布と化学状態を実験的に明らかにすることを目的とした。

（2）極地氷床における空気包接水和物結晶の形成過程：極地氷床氷に含まれる気泡は氷床深部でクラスレート・ハイドレートに変化する。気泡やクラスレート・ハイドレートに含まれる空気から過去の大気組成が復元され、これらの数密度やサイズ分布は温度と涵養量の指標として利用されている。気泡からクラスレート・ハイドレートへの遷移過程については、それに伴う気体分別過程も含めて解明が進んでいるが、その核生成メカニズムについては良く分かっていない。特に、遷移過程初期における微小なクラスレート・ハイドレートの核生成やその中に O_2 が異常に濃縮されるメカニズムは未解決の重要課題である。

第一の課題に関しては、南極ドームふじ観測拠点で掘削された深層氷コアについて、まずは光学顕微鏡観察を行った。その結果、氷の内部に無数の微小な介在物が見出された。つづいて、介在物の顕微ラマン分光法による高分解能測定を行ったところ、介在物は硫酸塩をはじめとする塩微粒子であることが明らかになった。しかも、その大部分は氷結晶粒の内部に分布しており、塩微粒子に含まれるイオン量の総和は、イオンクロマトグラフィーで測定されるイオン濃度を説明し得る量であった。すなわち、この結果は、硫酸などの

共晶点の低い酸は結晶粒界に液相として存在するというこれまでの定説を覆すものであり、酸性不純物の相当の部分が水溶性の塩微粒子として氷結晶粒内に固定されていることを明示している。この事実、水溶性不純物が氷床の内部でほとんど拡散していないこと示唆するものであり、イオン濃度プロファイルの気候プロキシとしての信頼性を支持する画期的な新知見である。また今回の発見は、これまでに不純物の関与が指摘されながらも解釈の難しかった様々な物理現象や物理的性質を塩微粒子という具体的な存在に基づいて議論するための契機になると期待される。

第二の課題に関しては、ドームふじ氷コアについて、気泡およびクラスレート・ハイドレートの分布を塩微粒子の分布やイオン濃度プロファイルと対応させて詳細に測定した。その結果、気泡およびクラスレート・ハイドレートの分布と塩微粒子の分布の間に高い相関関係が見出された。また、塩微粒子がクラスレート・ハイドレートの内部に氷の内部と比べて極めて高い数密度で存在することがわかった。気泡およびクラスレート・ハイドレートの空間分布と塩微粒子の空間分布の統計解析を行った結果、クラスレート・ハイドレートの核生成は気泡の表面で起こるとするこれまでの定説に反して、少なくとも遷移帯の初期では、塩微粒子を核としてクラスレート・ハイドレートが生成することが明らかになった。この結果に基づいて生成過程を考察することによって、これまで謎とされていた遷移帯初期に微小なクラスレート・ハイドレートが卓越して現れることおよびその中のガスが異常に大きな分別を受けていることなどの原因を明らかにすることができた。これらの発見は、気泡 - クラスレート・ハイドレート遷移過程の数値計算モデルの発展に貢献するものと期待される。

以上の成果は、氷床における不純物の存在状態および気泡 - クラスレート・ハイドレート遷移における未解決課題を解決に導く新たな知見である。また、これによって不純物濃度プロファイルの気候プロキシとしての信頼性および大気組成復元の信頼性が明らかになると期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 本 堂 武 夫

副 査 教 授 香 内 晃

副 査 助 教 授 古 川 義 純

副 査 助 教 授 内 田 努

(北海道大学大学院工学研究科)

副 査 客員教授 Vladimir Y. Lipenkov

(ロシア北極南極研究所・研究主管)

学 位 論 文 題 名

Location and chemical form of water-soluble impurities and air bubble to clathrate hydrate transformation in polar ice sheets

(極地氷床中に存在する水溶性不純物の分布と化学状態ならびに

空気包接水和物結晶の形成過程に関する研究)

極地氷床において掘削される深層氷コアは、高い時間分解能で古気候復元を可能にするばかりでなく、過去の大気組成を与える唯一の直接的な情報源である。しかし、氷コアから過去の気候・環境情報を詳細に読み取るためには、その指標となる物質が氷床表面に堆積して以降の質的变化や分布の変化を考慮する必要がある。特に、様々な気候・環境変動の指標として広く用いられている各種イオンに関しては、その存在状態および氷床における反応過程・拡散過程の解明が重要な課題である。また、大気組成復元に関しては、気泡からクラスレート・ハイドレート（空気包接水和物）への遷移過程における気体分別のメカニズムを解明することが急務である。

本研究では、顕微ラマン散乱法などの物理解析手法を用いて、南極ドームふじ観測拠点で掘削された深層氷コアを詳細に調べることによって、上記の課題を解決に導く重要な新事実を見出している。すなわち、気候・環境指標となるイオンの大部分が塩微粒子として存在することを見出し、同時にそれがクラスレート・ハイドレートの核生成の原因物質であることを明らかにしている。これらの結果は、いずれもこれまでの定説を覆すものであり、イオン濃度プロファイルの気候・環境指標としての信頼性および大気組成復元の信頼性を高める新たな知見である。

本論文は3章から成り、第1章では、氷コア研究における物理解析研究の意義お

よびこれまでの研究の問題点と本研究の目的が述べられている。第2章では、氷コアに含まれる水溶性不純物の分布と存在状態について、実験方法および結果と考察が述べられている。特筆すべき点は、氷の内部に存在する多数の微小な介在物が硫酸塩をはじめとする塩微粒子であることを見出したことにあり、総イオン量のかなりの部分がこの塩微粒子として氷結晶粒内に固定されていることを明らかにしている。この結果は、硫酸などの共晶点の低い酸は結晶粒界に液相として存在するというこれまでの定説を覆すものであり、イオン濃度プロファイルの気候・環境指標としての信頼性を支持する画期的な新知見である。第3章では、気泡からクラスレート・ハイドレートへの遷移過程における気泡とクラスレート・ハイドレートの分布の詳細な測定結果とその解釈が述べられている。特筆すべき点は、気泡からクラスレート・ハイドレートへの遷移過程における未解決課題を解決に導く新説を提示している点にある。すなわち、クラスレート・ハイドレートの内部に第2章で述べた塩微粒子が存在することを見出し、クラスレート・ハイドレートが塩微粒子を核として生成することを述べている。これは、クラスレート・ハイドレートは気泡の表面（氷と気体の界面）で核生成するというこれまでの定説を覆すものであり、これまで説明できなかった遷移帯初期における異常に大きな気体分別の原因を明らかにしたものである。

以上、本研究は、氷コア研究における長年の懸案を解決するものである。本研究で得られた知見は、氷コアによる古気候・古環境復元の信頼性を高めるばかりでなく、これまで解釈の難しかった様々な物理現象や化学分析結果を塩微粒子という具体的な存在に基づいて議論することを可能にするものであり、氷コア研究の新たな発展が期待される。また、一連の研究は、申請者自らが計画、実施したものであり、研究者としての資質の高さを知るに十分なものである。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。