

学位論文題名

Studies on phase equilibrium states and
spatial distributions of water-soluble
microparticles preserved in polar ice sheets

（極地氷床に存在する水溶性微粒子の相平衡状態および分布に関する研究）

学位論文内容の要旨

南極やグリーンランドの氷床に含まれる微量の化学物質は、過去数十万年の地球環境を復元する上で貴重な情報源である。特に、イオンクロマトグラフィによって測定される各イオンの濃度プロファイルは、汎用性が高くこれまで代表的な古環境シグナルとして用いられてきた。しかし、水溶性エアロゾルとして氷床表面に堆積した後、その化学物質が氷床内においてどのような状態で存在するのかは、長い間未解決の課題であった。特に深層部の古い年代の氷に含まれる古環境シグナルとしての信頼性が問われているために、各イオンの化学状態を解明することは重要な課題である。

最近の研究で、浅層におけるイオンのほとんどが硫酸塩などの水溶性固体微粒子として存在することが明らかとなり、氷床における化学物質の挙動に関する研究が急速に進展しつつある。しかし、その研究の過程で、化学組成が不明の微粒子が多数見つかっており、各気候区分の相違や深層部におけるそれらの微粒子の化学組成および形成過程などは明らかになっていない。

本研究は、最近の研究成果を踏まえて、氷床における化学物質の存在状態の変化を化学組成と多成分系の相平衡の視点から明らかにし、各種イオンの再分布のメカニズムを解明することを目的とする。特に、1) 南極Dome Fuji氷床コアの最終氷期から完新世までの気温変動に伴う微粒子の化学組成の相違、2) 南極Dome Fuji氷床コアおよびグリーンランドGRIP氷床コアにおける微粒子の化学組成の相違、3) Dome Fuji氷床コア深層部における微粒子の化学組成の変化、分布の変化に注目して研究を行った。

研究方法は、光学顕微鏡を用いた粒径・空間分布解析、および顕微ラマン分光法を用いた化学組成解析、示差走査熱量測定（DSC）を用いた各種塩の相転移点の測定である。本研究で用いた手法は、Ohno et al. [2005]によってすでに開発された手法であるが、上記目的達成のために新たな工

夫を行った。化学組成解析では、従来測定されたラマンスペクトルの周波数領域だけでなく低周波数領域も同時に測定することによって、微粒子の相状態を判別することを可能にした。この手法を用いて、ラマンスペクトルの測定温度を0℃から-90℃の範囲で変化させ、化学組成解析と同時に融解温度の測定を可能にした。また、リファレンス試料を2成分系から3成分系に拡張することによって、これまで不明だった微粒子の化学組成が明らかになった。

その結果、

(1) 氷期一問氷期変動に伴う微粒子の化学組成の変化、南極氷床およびグリーンランド氷床に存在する微粒子の化学組成の相違は、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が塩組成決定に重要な役割を果たし、イオン濃度バランスに強く依存することを明らかにした。また、3成分相平衡状態図の分析から、各気候区分・各氷床コアにおけるイオン濃度を用いることにより微粒子の化学組成をほぼ完全に理解することが可能になった。

(2) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ など共晶温度の高い塩は、氷床底面近くにならないと融解しないと推定された。しかし、氷床深層部における微粒子の低周波数領域のラマンスペクトル、および3成分相平衡状態図における融解温度測定から、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の一部は氷床中層部ですでに融解が始まっていることを発見した。その原因は、硫酸塩にHClが介在することで融点の低下を引き起こし、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 、 Cl^- を含む硫酸塩微液泡として存在するためである。また、液相であっても微粒子状として存在することが明らかになった。

(3) 深層部に特徴的な微粒子の粗大化を見いだした。粗大化は微粒子あるいはイオン種が移動していることを示唆している。微粒子の空間分布を分析した結果、深層部において微粒子は氷結晶粒界に集積することが明らかになった。

以上、本研究は氷床コアに含まれる水溶性微粒子の化学組成と分布に関して未解明であった課題の重要な部分を解決したものであり、これによって氷床の全層にわたるイオン種の存在形態を解明する手掛かりを得た。この成果はこれまでの各種イオン濃度による古環境復元に関して、より信頼性の高い古環境復元を可能にするものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 本 堂 武 夫

副 査 教 授 古 川 義 純

副 査 助 教 飯 塚 芳 徳

副 査 准教授 内 田 努 (大学院工学研究院)

学 位 論 文 題 名

Studies on phase equilibrium states and spatial distributions of water-soluble microparticles preserved in polar ice sheets

(極地氷床に存在する水溶性微粒子の相平衡状態および分布に関する研究)

南極やグリーンランドの氷床に含まれる微量の化学物質は、過去数十万年の地球環境を復元する上で貴重な情報源であり、イオンクロマトグラフィによって測定される各種イオンの濃度プロファイルは、氷床コア解析の重要な基本データの一つである。しかし、エアロゾルとして氷床表面に堆積した化学物質が、氷床深部に至るまでどのような状態で存在するのかという基本的な問題が長い間未解決の課題であった。最近の研究で、浅層におけるイオン種のほとんどが、硫酸塩などの水溶性の固体微粒子として存在することが明らかとなり、氷床における化学物質の挙動に関する理解が急速に進展した。しかし、氷床深部になるほど化学組成が不明の微粒子が多くなるなど、依然として化学物質の挙動には未解明の部分が多い。

本研究は、最近の研究成果を踏まえて、氷床における化学物質の存在状態の変化を多成分系の相平衡の視点から明らかにし、各種イオンの再分布のメカニズムを解明することを目的としている。特に、氷期―間氷期変動に伴う微粒子の化学組成の変化と南極氷床およびグリーンランド氷床における微粒子の化学組成の相違、深層部における微粒子の化学組成と分布の変化に注目して研究を行った。

研究方法は、光学顕微鏡を用いた粒径・空間分布解析、および顕微ラマン分光法を用いた化学組成解析、DSC（示差走査熱量測定）を用いた各種塩の相転移点の測定などである。本研究で用いた手法は、Ohno 他 [2005] によってすでに開発された手法および広く用いられている手法であるが、上記目的達成のため

に新たな工夫を行っている。ラマンスペクトルによる化学組成解析では、従来の化学組成解析のための周波数領域だけではなく、低周波数領域のラマンスペクトルを同時に測定して、微粒子が固体か液体かを判別することを可能にした。また、これまでリファレンス試料としては2成分系が用いられてきたが、これを3成分系に拡張することによって、従来同定出来なかった微粒子の化学組成と相状態を明らかにすることに成功している。

主要な成果を要約すると以下の通りである。

(1) 氷期—間氷期変動に伴う微粒子の化学組成の変化、および南極氷床とグリーンランド氷床に存在する微粒子の化学組成の相違を明らかにし、その原因が陸起源のCaの濃度およびイオンバランスによって良く説明できることを示した。

(2) 硫酸塩などの微粒子の化学組成を水和数まで含めて決定した。このことは、大気エアロゾルによる放射強制力を計算する上で極めて重要な結果であり、将来、(1)の結果と合わせて、氷期—間氷期変動における放射強制力の研究に有用な成果である。

(3) 深部で特徴的な組成不明の微粒子が、塩酸を含む硫酸塩の微液胞であることを明らかにした。これによって、氷床底面近くにならないと融解しないと思われていた硫酸塩が、氷床中層部ですでに融解していることを初めて明らかにした。同時に、液胞であっても、結晶粒界上に粒子状で存在しており、元のシグナルに及ぼす影響は結晶粒径の範囲に限られることを明らかにした。

以上、本研究は、氷床コアに含まれる水溶性微粒子の化学組成と分布に関して未解明であった課題を解決したものであり、これによって氷床の全層にわたるイオン種の存在形態とそれが深さと共に変化するメカニズムをほぼ解明することができた。この成果は、氷床コアから古環境を復元する上で考慮すべきシグナルの変化・変質の大きさを定量的に見積もることを可能にすると共に、過去の大気エアロゾルの組成をこれまでにない高い信頼性で復元することを可能にするものである。

審査委員一同は、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、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。