

平成21年 6月12日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560002

研究課題名(和文) X線回折法によるドームふじ氷床コアの結晶組織と転位密度の研究

研究課題名(英文) X-ray diffraction study of crystal structure and dislocation density of the Dome Fuji ice core

研究代表者

堀 彰 (HORI AKIRA)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：60280856

研究成果の概要：

南極ドームふじ基地で掘削された氷について、X線を使って構造を調べた。掘削前は周りの氷から力を受け圧縮されていた氷が、測定を行うと通常の氷に比べて体積が大きくなっていることがわかった。氷の結晶を六角柱で表わすと、底面の六角形と垂直な方向では深さが深くなるほど収縮し、それと垂直な方向では反対に膨張していることがわかった。また、氷河の流動に伴い氷が変形する際にできた微細な構造が観察され、それが氷の深さによって異なることがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用物性・結晶工学

キーワード：氷、氷床コア、ドームふじ、X線回折、結晶組織、転位密度、格子定数

1. 研究開始当初の背景

南極ドームふじ基地で掘削した氷から過去約70万年の地球の気候・環境変動を明らかにする研究が行われている。南極の氷は氷床の流動に伴う塑性変形を受けながら、数10万年スケールの長い年月を経て形成された地球上最古の氷で、通常の氷とは異なる構造の特徴がある可能性がある。

(1) 転位密度の測定

通常の南極の氷(氷床氷)では、氷床の流動に伴う氷の塑性変形により氷結晶中に転位が導入される。半導体のウェハーのように

転位密度の低い材料ではX線トポグラフ法で測定した画像を解析することにより試料の転位密度が求められる。しかし、氷床コアの氷では転位密度が高く、画像では個々の転位の識別が困難であるため、この方法では転位密度を決定できない。

そこでわれわれは、X線回折法によりロックンガートン測定を行い、その幅から転位密度を求める方法を導入し、南極のVostok基地(ロシア)で掘削された氷床氷と、氷床の下に存在する湖の水が凍ってできた氷(再凍結氷)に対して測定を行った。再凍結氷は、

Vostok 基地の氷床の下に存在する湖の水が凍ってできた氷で、その上部にある氷床氷と違い、長い時間かけて成長し、かつ、氷床の流動の影響が少ない氷で高い結晶性（低い転位密度）を示すと報告されている。

Vostok の 3000m より深い深層の氷について転位密度は深さとともに減少する傾向を示した。測定値は、氷床氷についてはモデル計算の推定値と、再凍結氷については既報の測定値と良い一致を示したことにより、この測定法により 10^7 m^{-2} から 10^{12} m^{-2} の広範囲で転位密度の測定ができることがわかった。

ドームふじ氷床コアについても、ロッキングカーブを測定してその幅から転位密度を決定することにより、氷床の変形に関する新たな知見を得ることができると考えた。

(2) 格子定数の測定

ドームふじ氷床コアの水試料に関しては、大坂(2004)らが粉末試料の格子定数測定を行い、①実験室で作製した氷よりも格子定数大きいことと、②深さ 500m から 1200m にかけて六方晶の a 軸、c 軸ともに深さとともに大きくなることを報告した。この深さは氷床中で気泡がハイドレートへと変化する深さとほぼ一致しており、格子定数の変化と関連がある可能性が指摘された。しかし、格子定数の増加が試料を粉末にしたことによるものである可能性があり、バルク試料での格子定数の測定を行い比較することが必要であると指摘された。

2. 研究の目的

南極で掘削された氷床コアの解析により、過去 70 万年以上にわたる地球の気候変動を解明する研究が行われている。日本の研究グループは南極ドームふじ基地において深層掘削を行っており、現在掘削により得られた氷床コアを日本に持ち帰り、ガス分析や化学分析等の解析研究が精力的に行われている。

試料の氷床中での深さに対して得られる解析結果を時系列データに直す、いわゆる年代決定では氷床流動モデルが使われてきた。年代決定をより高精度で行うためには、実際の氷床の流動の際に起きている氷の塑性変形に関する理解が必要であるが、それについては、例えばX線トポグラフ法による観察が一部の試料について行われてはいる程度で、詳細かつ定量的な実験結果は無い。さらに、最近発見された塩微粒子等が流動に与える影響を調べるためにはX線回折法等によるミクロな観察結果の蓄積が必要である。

本研究では、X線回折法で測定を行い、

(1) 回折曲線の形状および幅から転位密度を求め、ドームふじ氷床深層コアにおける氷床の流動に伴う塑性変形による結晶組織の発達と転位密度に見られる変化の特徴を明らかにすること

および、

(2) X線回折測定により格子定数を求め、南極の氷床コア氷の構造の特徴を明らかにすることの2つを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 転位密度測定

まず、氷床コア氷の薄片をアクリル板に貼り付け、表面を切削して厚さ 2mm 程度にした薄片試料の偏光写真(図1)を撮影し、試料に含まれる個々の氷結晶粒の識別をした。

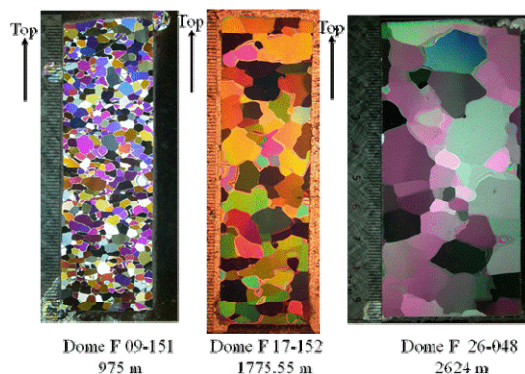


図1 ドームふじ氷床コアの異なる深さの薄片試料の偏光写真

X線回折測定は反射型測定(Bragg case)により行うため、光学系の幾何学的な制限がある。従って、個々の結晶粒毎に測定可能な反射は異なるので、予め各結晶に対してX線回折測定が可能な反射面を決定する必要がある。そこで、上記の偏光写真の各結晶粒に対してX線ラウエ測定を行い(図2)、結晶の方位とX線回折測定可能な反射面とその方向を決定した。

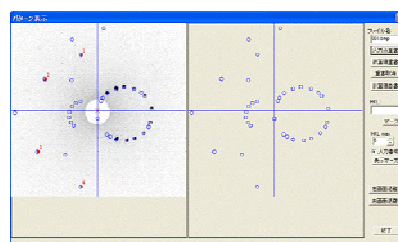


図2 X線ラウエ法による結晶の方位測定とその解析結果

X線回折法により試料内の個々の氷の結晶粒について、X線検出器の角度 2θ を固定し、試料の角度 ω でスキャンしてロッキングカーブの測定を行った。測定は北海道大学低温科学研究所所有の低温仕様自動X線回折装置で行った。装置自体が約 -20°C の低温室に設置されているため、氷試料の冷却用の新たな冷却装置を使用することなく、長時間の

測定が行えることが1つの特徴である。

このX線回折装置の光学系を図3に示すが、最大出力18kWでCuターゲットで発生したX線は、Ge(220)の4結晶モノクロメーターを使用することにより平行性が高いビームが得られ、さらに試料で回折されたX線をシンチレーション・カウンターの前にもGe(220)の2結晶のアナライザー結晶を使用した。さらに角度分解能0.0001°のゴニオメーターを使用することにより、ロッキングカーブ測定による微細構造の検出や後述の格子定数の精密測定が可能となった。

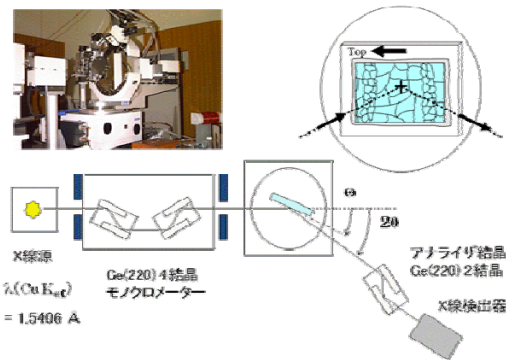


図3 X線回折装置(左上)とその光学系

測定により得られたロッキングカーブを解析してその幅を求め、入射角の補正を行った後、次式に従って転位密度 D を求める。

$$D = \frac{F^2 - f^2 - f_0^2}{9b^2} \quad \dots (1)$$

式中の、 F はロッキングカーブの幅(補正後)、 f は入射X線の幅、 f_0 は試料(氷)の固有幅、 b はバーガースベクトルの大きさである。

(2) 格子定数測定

格子定数の精密測定として通常は Bond 法が用いられるが、氷床コアの試料では、試料面と格子面と平行性は良くない。そこで、図3のX線検出器の前にアナライザー結晶を導入して入射X線の方向と回折X線の方向を高分解能で測定して格子定数を測定した。この方法が妥当であることは、本装置で Bond 法により測定しシリコンのウェハの格子定数が文献値と一致し、さらにアナライザー結晶を使用して測定した値も一致することを確認した。

氷結晶は六方晶であり、格子定数 a および c は、X線回折測定で得られる $(h k \cdot 1)$ 面^{注)}の格子面間隔 d_{hkl} との間に次式の関係がある。

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk^2 + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}} \quad \dots (2)$$

また、 d_{hkl} は実際に回折測定で得られる θ (図

3中の 2θ の半分) との間に Bragg の式

$$2d \sin \theta = \lambda \quad \dots (3)$$

から求められる。指数 $(h k \cdot 1)$ の異なる面少なくとも3つの d_{hkl} を測定して、最小自乗法により格子定数 a および c を決定した。

注) $(h k \cdot 1)$ は $(h k - (h+k) 1)$ を略して表わしたもの。

4. 研究成果

(1) 転位密度測定

ドームふじ氷床コアの氷試料のロッキングカーブの測定を、深さ975mから3025mまでほぼ300m間隔で行った。測定した反射面は個々の氷結晶により異なるため、ここでは一例として深さ2624mおよび3025mの試料の(10-12)反射の測定および解析結果を図4に示した。

氷床コアの氷の特徴として、図4に見られるように、1つのプロファイル中に複数のピークが存在することが挙げられる。これは、氷床の流動に伴う氷の塑性変形の過程で導入された転位が、再配列することにより亜結晶粒界を形成したことによるものである。個々のピークは亜結晶粒に対応し、その間隔は試料の深さに依らず概ね 0.01° 程度であった。光学顕微鏡を用いて観察される小傾角粒界の傾角が数度程度であるのに比べて非常に小さく、X線回折測定により初めて観察することができた。

測定で得られたプロファイルを複数個のガウス関数でフィッティングして、個々のピークの幅を求め、(1)式に基づき計算した転位密度を図中に示した。他の深さの結果も合わせて見られる全体の傾向は、深さ975mから2000mまでは $\sim 10^{10} \text{m}^{-2}$ で緩やかに減少した後、深さ2500mからは $\sim 10^9 \text{m}^{-2}$ となり、さらに3025mでは 10^7m^{-2} オーダーの最も低い値になり、この間急激に減少した。深部の岩盤に近い深さほど転位密度が低くなる理由としては、①深い氷ほど長い年月を経ていることと、②岩盤に近くほど地熱により温度が上昇しアニールによる転位の消滅が活発であったことが考えられる。

今回測定した試料のうち最も深い深さ3025mの試料について、 10^7m^{-2} オーダーの値を示したが、これは Vostok の再凍結氷の深さ3610mのものと同程度であった。ただし、再凍結氷の場合は、その下にさらに200m厚さの氷床と湖の水が存在するため、地熱の影響は少ない。ドームふじの3025mの試料では岩盤までの深さが約10mであるので、地熱の影響により氷の温度が高温になり転位の消滅が促進されたため、このように低い転位密度を示したものと考えられる。

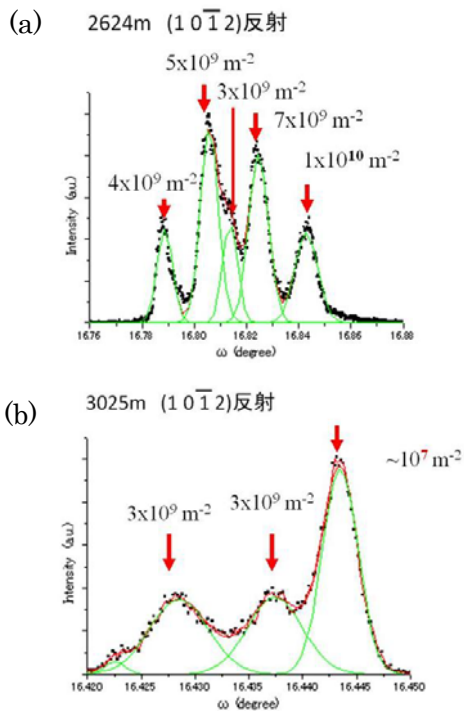


図4 ドームふじコアの氷結晶の(10-12)反射のロッキングカーブとその幅を解析して得られた転位密度。試料深さ(a)2624m、(b)3025m。

本研究では、結晶粒が大きく測定が比較的容易な2000m以深の試料の測定を優先的に行ったため、900mから2000mの深さについてはデータが不足している。また、本報告書で示した(10-12)反射以外の測定結果についても系統的な解析が未着手である。これらを早急に行うことが今後の課題である。

本研究は、氷床コア氷のような転位密度の高い氷について転位密度を求めた点では、国内では唯一、国外でも先駆的な研究の1つと位置づけられる。今後は新たにモデル計算を行う一方で、現在進行中の国際共同研究

(NEEM計画)においてグリーンランド氷床の氷床コア試料について同様の測定を行い、南北両極の氷の比較を行う予定である。

(2) 格子定数測定

ドームふじ深層氷床コア氷の各結晶粒の格子定数の平均値の深さ依存性を図5に示す。バルク(薄片)試料の格子定数は、a軸の格子定数aとc軸の格子定数cともに粉末試料の場合と同様に実験室氷と比べて大きいことが確認された。しかし、格子定数の変化は粉末の場合よりも小さいことと、深さ依存性がaとcとでは異なり、深さの増加とともにaは増加、cは減少し、aとcが同じ深さ依存性を示す粉末の場合とは深さ依存性が異なり、先の粉末X線回折の結果は粉末化の影響を反映していることが明らかになった。

その一方で、南極の氷床コア氷の固有の性質として、格子定数が実験室氷と比較して大きくなることと、図5に示す深さ依存性が明らかになった。

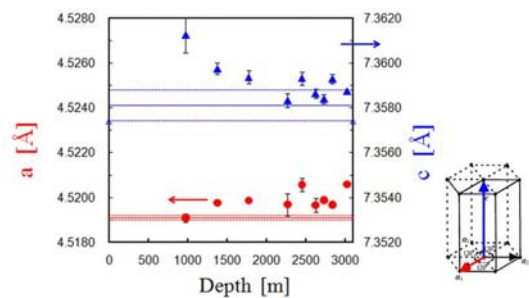


図5 ドームふじ深層氷床コア氷の各結晶粒の格子定数の平均値(赤●: a, 青▲: c)の深さ依存性(255 K (-18°C)で測定)。

氷床コアの氷は氷床中では圧縮応力を受けており、格子定数は実験室氷より小さくなっているはずであり、掘削後の氷についても残留応力のため格子定数はやはり小さくなっていると考えられる。上記の実験結果はこれと矛盾し、試料の氷結晶に引張応力が働いていることを意味する。そこで、以下、格子定数が実験室氷より大きくなる原因について考える。まず、ドームふじ氷床コアには微小な気泡が含まれており、500m以深ではそれがエア・ハイドレートに変化する。変化する割合は深さとともに多くなり、深さ1300mでは全ての気泡が氷床中ではエア・ハイドレートに変化するが、掘削後の試料では一部が解離し微小気泡として存在すると考えられている。この微小気泡は掘削後も大気圧よりも高い内圧を持っており、気泡が球形であるとする、その面内方向に引張応力が生じると考えられる。実際の試料では解離していないハイドレートが観察されており、少なくとも解離圧程度の圧力のハイドレートが介在物として存在し、気泡の場合と同様の引張応力が生じると考えられる。

測定で得られた格子定数の変化に必要な応力は30気圧程度で、内圧で約60気圧に相当する。試料の保存温度-50°Cでのハイドレートの解離圧が40気圧(-20°Cで80気圧)であることや、深さ2000mでの氷床内部の圧力が200気圧に達し掘削後は緩和により圧力が低下することから妥当な値と考えられる。

a軸の格子定数aとc軸の格子定数cで深さ依存性が異なる原因については以下のように考えられる。氷床内での圧力を鉛直方向の一軸圧縮応力と考えると、結晶のc軸が鉛直方向を向いている場合、縦方向であるc軸方向に圧縮応力を受けて格子が縮み、横方向であるa軸方向に引張応力を受けて伸びる

ことになる。逆に結晶のc軸が水平方向に向いている場合には縦方向であるa軸方向に圧縮応力を受けて格子が縮み、横方向であるc軸方向に引張応力を受けて伸びることになる。氷床中の氷結晶の方位分布（ファブリクス）については、東（1999）および宮本（2007）により、深さとともに結晶c軸方位が鉛直方向に揃ってくるとの報告があり、格子定数の深さ依存性はこれと符合している。

氷床コアの氷について格子定数測定を行った研究は国内外とも初めてである。他の物理測定や化学測定に与える影響については明かではないが、氷床コア特有の掘削後の緩和現象を原子分子レベルで明らかにした点もふまえて先駆的研究として意義がある。

ただし、本研究に使用された氷床コア試料は、最新のものでも掘削後2年以上が経過しており、今後は今回と同じ結果が掘削直後でも得られるかを検証する必要がある。先に述べたNEEM計画で掘削された試料に対して早期に測定を行い、真相を明らかにすることが今後の課題である。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔学会発表〕（計3件）

- ① 堀 彰、ドームふじ深層氷床コアのX線回折測定、低温科学研究所研究集会「氷床コアによる古気候・古環境復元の高度化研究」、2009年2月19日、北海道大学低温科学研究所（札幌）
- ② 堀 彰、ドームふじ氷床コア氷の格子定数の深さ依存性、第31回極域気水圏シンポジウム、2008年12月3日、国立極地研究所（東京）
- ③ 堀 彰、ドームふじ氷床コア氷の格子の膨張、第30回極域気水圏シンポジウム、2007年11月20日、国立極地研究所（東京）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀 彰 (HORI AKIRA)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：60280856

(2) 研究分担者

宮本 淳 (MIYAMOTO ATSUSHI)

北海道大学・低温科学研究所・博士研究員

研究者番号：00374645

(3) 連携研究者

()

研究者番号：