

平成21年5月19日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19710012  
 研究課題名（和文）  
 ルミネッセンスを利用した南極ドームふじコアの不純物解析システムの開発  
 研究課題名（英文）  
 Development of a luminescence measurement system for salt inclusions in Antarctic ice core  
 研究代表者  
 谷 篤史（TANI ATSUSHI）  
 大阪大学・大学院理学研究科・助教  
 研究者番号：10335333

## 研究成果の概要：

南極氷床コアには塩微粒子をはじめとするダストが含まれており、古環境を知る上で重要な指標となっている。中でも塩微粒子は水に溶解するため、その種類や量の変動を調べるには氷床を融解せずに検出する方法が必要となる。本研究では、従来行われていた顕微ラマン分光法より簡便な計測法の開発を目指した。熱ルミネッセンス法を用いることで、氷床を融解せずに10種類の塩微粒子を検出できることがわかった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	390,000	3,690,000

研究分野：地球惑星物性学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：環境変動，気候変動，地球化学，放射線，雪氷学，塩，ルミネッセンス

## 1. 研究開始当初の背景

南極氷床コアには塩微粒子をはじめとするダストが含まれており、古環境を知る上で重要な指標となっている。中でも塩微粒子は水に溶解するため、その種類や量の変動を調べるには氷床を融解せずに検出する方法が必要となる。Ohno et al. (2005)は顕微ラマン分光法を用いて氷床コア中の化学イオンが塩微粒子として存在していることを報告した。また、最終氷期と間氷期では、主な硫酸塩の種類が変わることを示した。

顕微ラマン分光法では、塩微粒子の空間分布や組成などの詳細情報が得られるが、

2000mを超えるコア試料全体の分析を行うには時間がかかりすぎるといった欠点があった。また、塩化物については有効なラマン散乱が少なく、氷床コア中の化学イオンの動態を明らかにするには塩化物の評価も行えるシステムが望まれている。

## 2. 研究の目的

より簡便に氷床コアに含まれる塩微粒子を検出することを目指し、熱ルミネッセンス(TL)を利用した南極ドームふじ氷床コア中の不純物解析システムの開発を行い、塩試料の低温TLの発光特性の評価を行うとともに、

氷床コア試料の計測から塩微粒子を検出することを研究の目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 低温から $-10^{\circ}\text{C}$ まで一定の昇温速度で加熱できる試料ステージを作成した。ステージにはセラミックヒーターを使用し、PIDによる温度制御を行った。

(2) 対象となる塩粒子の発光特性を評価するため、超高感度分光器による発光スペクトル計測装置を開発した。試薬として購入した塩試料や研究室にて作成した塩試料を液体窒素温度 ( $77\text{K}$ ) にて $\gamma$ 線を照射し、自作の温度可変ステージにのせ、低温 TL のスペクトル測定を行った。

(3) 氷床中に含まれる微粒子の量は非常に少ないため、(2) より高感度な計測装置として、光電子増倍管を用いた発光計測システムを開発した。

### 4. 研究成果

#### (1) 昇温ステージの開発

予備実験の結果、塩試料の TL 強度が大きいとわかったため、低温 (液体窒素温度から $-10^{\circ}\text{C}$ 付近まで) において TL 計測を行うためのステージの作成を行った (図 1)。TL 計測において、発光現象の解析を行うためには昇温速度を一定にする必要があり、数回の試作を経て完成させることができた。今回作成した装置では昇温速度を  $1\sim 6^{\circ}\text{C}/\text{s}$  に制御することができた。

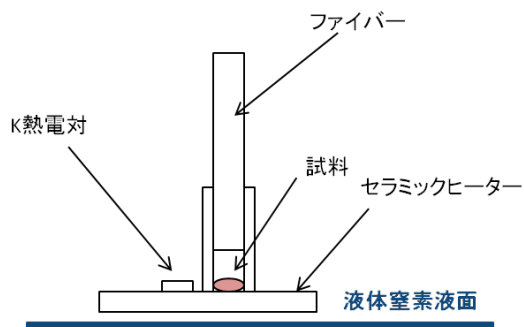


図 1. 昇温ステージの概略図

#### (2) 塩試料の低温 TL スペクトル特性

塩試料の低温 TL の発光特性を計測し、その代表的な結果を図 2～4 に示す。なお、計測を行った塩試料の水和数は南極氷床の温度条件を考慮して決定した。

図の横軸は発光波長、縦軸は発光時のステージの温度である。昇温速度が  $5.7^{\circ}\text{C}/\text{s}$  の計測で、計測時間とともに図の下から上に向かって発光スペクトルが変化していることを示す。図の色は発光強度を示しており、青色から赤色になるほど相対的に発光強度が大きくなることを示す。発光強度の絶対値

(cps) は図の右に示した。

計測した試料は、硫酸塩 (図 3) や硝酸塩 (図 4)、炭酸塩、メタンスルホン酸塩、塩化物の合計 25 種類の塩試料、氷 (図 2)、そして、硫酸や塩酸など 4 種類の酸試料である。

図 2 には氷の低温 TL の結果を示したが、ノイズレベルの発光しか得られなかった。このことは、氷の TL が非常に微弱であるという報告 (Yada 2005) と同様の結果であった。

硫酸塩の低温 TL (図 3) のうち、カルシウム塩とナトリウム塩では低温 TL のスペクトルを計測できたが、マグネシウム塩では氷同様で検出限界以下の発光しか示さないということが判明した。また、硫酸マグネシウムも水和数の小さい塩であれば、低温 TL スペクトルが計測できた。低温 TL を計測できたすべての硫酸塩では、 $300\sim 400\text{nm}$  の紫外領域に発光強度のピークを持つことがわかった。

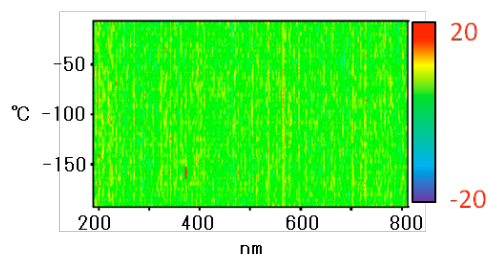


図 2. 氷の低温 TL のスペクトル。

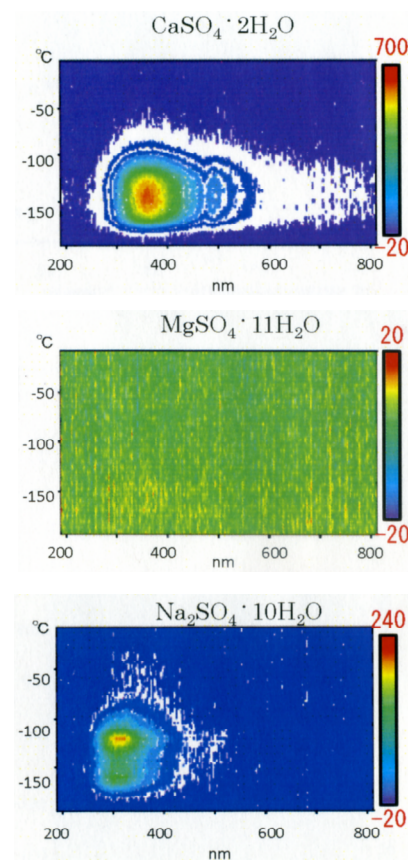


図 3. 硫酸塩の低温 TL のスペクトル。

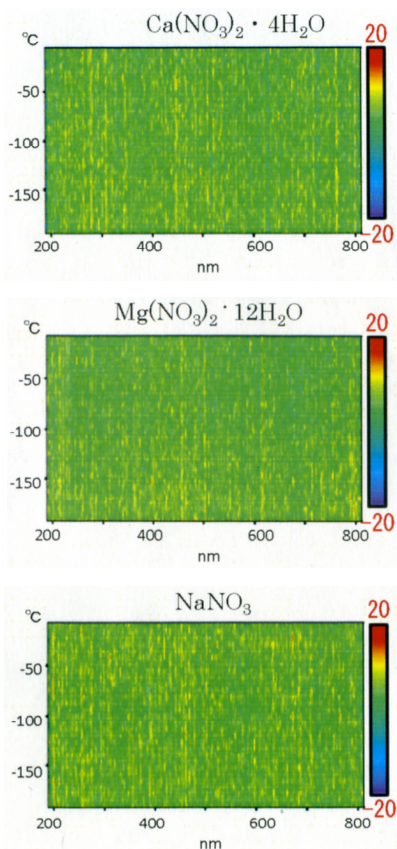


図4. 硝酸塩の低温 TL のスペクトル.

硝酸塩の低温 TL (図4) はどの試料でも発光が弱く、十分なスペクトルを得ることができなかった。

塩化物では、発光スペクトルが300~600nmと大きな範囲にまたがっているものが多かったが、水和数の増加とともに発光量が減少してく様子が観測された。

炭酸塩も発光スペクトルが観測され、300~500nmに発光のピークがあった。

メタンスルホン酸塩ではマグネシウム塩のみ特徴のある発光を示した。その主な発光は600nm付近にあり、幅広い温度範囲で TL が続くことが示された。

一方、硫酸、硝酸、塩酸、メタンスルホン酸の発光は微弱で、検出限界以下の発光しか示さないことがわかった。

以上の結果から、硝酸イオンが含まれる場合は発光量が少なくなること、陰イオンのみでは十分な発光量がないことがわかった。こうした、塩試料の低温 TL の発光スペクトル自体、世界で初めての計測で、今後の塩微粒子の解析を行う上での指標を得ることができたと考えている。

### (3) 光電子増倍管を用いた低温 TL 計測

光電子増倍管を用いた低温 TL についても同様のステージを用いて計測を行った。氷の低温 TL をバンドパスフィルターを介して計測した結果を図5に示す。横軸がステージの

温度、縦軸が発光強度、凡例は使用したバンドパスフィルターの波長(例えば、700-750は700~750nmの波長の光のみを透過するフィルターを用いて計測している)を示す。

(2)の超高感度分光器では計測できなかった氷の低温 TL が計測できていることがわかる。

氷床試料の大部分は氷なため、氷による低温 TL のない温度・波長領域でないと、塩微粒子をはじめとするダストの検出は不可能である。よって、図5によって示された発光ピークのない温度・波長領域に低温 TL 発光をもつ塩試料について検討を行った。また、発光強度についても、光電子増倍管により検出できそうな塩試料について検討を行った。その結果、硫酸カルシウム二水和物、硫酸ナトリウム十水和物、硫酸カリウム、塩化マグネシウム十二水和物、塩化カリウム、塩化アンモニウム、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム十水和物、炭酸カリウム、メタンスルホン酸マグネシウムの合計10種類の塩試料が低温 TL により氷床から検出できることがわかった。

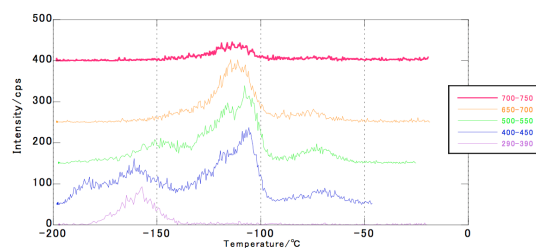


図5. 氷の低温 TL.

装置開発や改良、再現性よく塩試料の発光計測をとることに研究期間の大部分を費やしたため、南極氷床コア試料の計測にまで至らなかった。2009年度に引き続き研究を進め、年度内には氷床コア試料の低温 TL 計測を行い、本測定法を用いた氷床コア解析の有効性について議論を行っていく予定である。

## 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)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計7件)

- ① 水野準一, 谷篤史, 櫻井俊光, 飯塚芳徳, 堀彰, 本堂武夫, 池田稔治. 南極氷床に含まれる塩微粒子の非破壊計測を目指して~各種塩の低温 TL 特性評価~. 第25回 ESR 応用計測研究会&2008年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2009/3/2, 浜松アクティビティ・静岡
- ② 谷篤史. Cryo-TL study on salts for

in-situ measurement system of salt inclusions in Antarctic ice core. 低温研究集会「ICC研究集会」, 2009/2/19, 北海道大学・北海道

- ③ 水野準一, 谷篤史, 櫻井俊光, 堀川信一郎, 堀彰, 本堂武夫, V.Y. Lipenkov, 池田稔治. 塩の低温ルミネッセンスによる氷床コア解析へのアプローチ. 第24回ESR応用計測研究会&2007年度ルミネッセンス年代測定研究会, ルミネッセンス年代測定学研究会, 2008/3/2, 奈良女子大学・奈良
- ④ 谷篤史, 水野準一, 櫻井俊光, 堀彰, 本堂武夫, V.Y. Lipenkov, 池田稔治. 氷床コアに含まれる可能性のある塩の低温光ルミネッセンス特性について. 平成19年度雪氷研究富山大会, 2007/9/27, 富山大学・富山
- ⑤ 水野準一, 谷篤史, 櫻井俊光, 堀川信一郎, 堀彰, 本堂武夫, V.Y. Lipenkov, 池田稔治. 塩の低温熱ルミネッセンスによる氷床コア解析へのアプローチ. 平成19年度雪氷研究富山大会, 2007/9/27, 富山大学・富山
- ⑥ 谷篤史, 水野準一, 櫻井俊光, 堀川信一郎, 堀彰, 本堂武夫, V.Y. Lipenkov. 南極氷床コア中の塩微粒子検出を目指したルミネッセンス計測装置の開発とその可能性  
(A) 光ルミネッセンス法による検討. 日本地球惑星科学連合大会2007, 2007/5/21, 幕張メッセ・千葉
- ⑦ 水野準一, 谷篤史, 櫻井俊光, 堀川信一郎, 堀彰, 本堂武夫, V.Y. Lipenkov. 南極氷床コア中の塩微粒子検出を目指したルミネッセンス計測装置の開発とその可能性  
(B) 熱ルミネッセンス法による検討. 日本地球惑星科学連合大会2007, 2007/5/21, 幕張メッセ・千葉

[その他]

ホームページ等

<http://discovery.ess.sci.osaka-u.ac.jp/taniaweb/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

谷 篤史 (TANI Atsushi)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 10335333