

機関番号：13102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009 ~ 2010

課題番号：21710005

研究課題名(和文) 氷床コアの高精度解析のための水の安定同位体拡散および微粒子移動の定量評価

研究課題名(英文) Estimation of diffusion rate of H₂O isotopes and evaluation of microparticle movement in ice samples.

研究代表者

高田守昌 (Morimasa Takata)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号：5037222

研究成果の概要(和文):

氷中の H₂O 同位体の移動を定量的に評価するため、レーザーアブレーションと質量分析を組み合わせた装置の開発を行なった。氷試料を入れてアブレーション位置が観察可能な試料チャンバを新たに作成し、気化試料は質量分析器が設置された分析チャンバに導入する方式とした。試料チャンバは、アブレーションにより気化させた試料が高濃度となるよう、1 Pa オーダーの圧力レベルとした。このため、この圧力下で氷が固体として安定するよう、-70 以下に冷却できるようにした。この結果、氷試料の表面が 1 Pa オーダーで 3 時間以上安定して観察が可能となった。また、試料チャンバから分析チャンバに試料が導入され分析可能なことが分かったが、時間遅れがあり少量のアブレーション試料の分析が課題となっている。

研究成果の概要(英文):

In order to estimate H₂O isotope diffusion rate in ice sample, we developed equipment that applied laser ablation technique and mass spectroscopy. We designed and made a sample chamber for two-dimensional measurement of ice sample. The chamber is used for sample ablation, analysis, and vacuum by switching valves. It is connected to mass-spectrometer and ablated sample is measured using it. In the sample chamber, an ice sample vacuumed around 1 Pa is cooled by conduction using evaporated liquid nitrogen. Observation of the ice sample surface is success more than three hours. Evaporated sample is able to transport to mass spectrometer, however delay to detect isotope signal is present problem.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境変動

キーワード：氷床コア，安定同位体，レーザーアブレーション，質量分析

1. 研究開始当初の背景

過去の地球環境変動の解読を目的とし、深層氷床コアの掘削解析が行なわれている。日本南極観測隊は、ドームふじ地点において 3000m を超える掘削が行われ、コアの採取に成功した。このコア試料の H_2O の安定同位体組成比、固体微粒子濃度、溶存性化学成分濃度の速報分析により、過去 72 万年に遡る古環境の情報を保存する試料であることが分かり、高精度の解読が行なわれている。氷床コア試料は、過去に南極氷床の表面の降雪が、その後の降雪の荷重により圧密され氷化し、流動により塑性変形した履歴をもつ試料である。従って、試料から過去の環境変動を高精度に解読するためには、この履歴を理解することが重要であり、氷の流動機構を明らかにすることが必要不可欠である。氷の流動は、主に温度や応力が影響するが、 H_2O 分子の拡散速度と不純物の存在もまた、強く影響すると考えられる。低歪速度の流動では、氷の自己拡散による分子の移動が支配的となるが、実験的に求められた氷の拡散速度は少なく、議論の対象となっている。そこで、氷の流動に関係する要因のうち、本研究では、氷の拡散速度に着目し研究を行なう。

2. 研究の目的

Livingston らは、氷中の水分子の安定同位体の拡散速度を測定するため、高真空チャンバ内で極低温の状態の H_2O 単結晶薄膜に HDO や D_2O を蒸着した試料を用いて、実験を行った。しかし、高真空中で μm オーダーの単結晶氷の薄膜を測定試料としていたことから、高温域では試料の昇華が問題となり、 $-200 \sim -100$ の範囲の実験に限定されている。また、氷結晶ではなくアモルファルであったとの指摘もある。拡散速度は、温度の上昇とともに指数的に増加するので、 $-60 \sim 0$ の範囲の南極氷床温度と比べ低すぎるので、この温度範囲で、彼らの実験値を外挿することは難しい。そこで、氷床内部の温度範囲で、実験的に拡散速度を測定するためには、大気圧で拡散させた試料を高空間分解能で、測定する必要がある。

3. 研究の方法

Livingston ら装置を基本とし、大気圧から試料を迅速に導入可能なレー

ザーアブレーション質量分析装置を開発している装置を改良し、 H_2O と D_2O の互層バルク試料の同位体分布の時間変化から、 D_2O の拡散速度および拡散係数を明らかにする。また、南極氷床の氷は、単結晶氷ではなく、結晶粒界が存在する多結晶氷である。結晶粒界は、転位の集まりであり拡散を

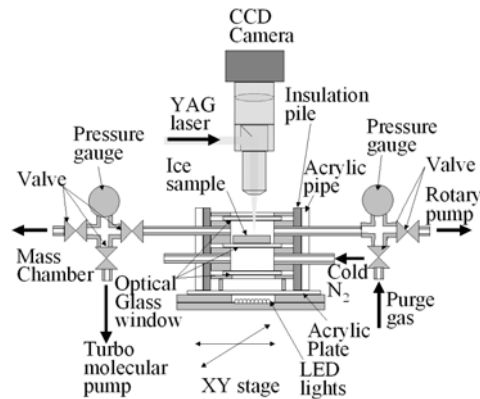


図1 開発した試料チャンバ

妨げる可能性、擬似液体層の存在により拡散を促進する可能性があり、結晶粒界の存在が水分子の移動速度に与える影響については明らかとなっていない。そこで、多結晶氷についても拡散速度を測定し、粒界存在が拡散速度に与える影響を明らかにする。

4. 研究成果

二次元的な安定同位体の分布を測定するため、新たに開発した試料チャンバの概要を図1に示す。質量分析器が設置された分析チャンバ、氷試料を入れアブレーションする試料チャンバ、試料の冷却装置、YAGレーザー、レーザー集光および試料への照射位置を確認する光学観察システム、試料チャンバを移動させることにより照射位置を変えるXYステージ、真空排気ポンプ、真空圧力計、試料チャンバと分析チャンバを結ぶ試料導入部、真空排気用の配管、バルブから構成されている。試料チャンバは、周囲のバルブを開閉させることにより、真空排気、アブレーション、分析、浄化ガスの導入と、使用状態が随時切り替わる。

試料チャンバは上下二段の構造となっており、上段は氷試料を入れ分析に用いる。このチャンバの上段は、試料のアブレーション前に、気化試料の濃度が高くなるよう1 Pa程度に減圧することを想定している。この圧力下

では、氷試料が固体の状態として安定する温度は、 -70 程度である。そこで、液体窒素をヒーターにより加熱し気化させ、試料チャンバの下段に送り、上段の底面の光学ガラスを冷却することにより、氷試料は伝熱的に冷却される。

氷試料の分析面および底面を整形処理し 3 mm 厚にした試料を光学ガラスと数点凍着させ、氷試料と光学ガラスを固定し、冷却と減圧を行なった。減圧直後は、観察システムで氷試料表面の粒界を観察できたが、1 時間ほどで両者の接触が不良で冷却むらが生じ、氷試料表面で昇華と凝結が生じ、表面の粒界が見えなくなってしまった。そこで、光学ガラスとの接触を改善するため 3 種類の検討を行なった。まず、光学ガラス上で氷試料の底面を融解再凍結させる方法では、 -60 に冷却した光学ガラスと氷試料の線熱膨張係数が約 4 倍異なることから、氷試料にクラックが発生した。そこで次に、氷試料の底面に、シリコンオイルまたは真空グリスを塗り、数点を凍着することにより、 -60 において氷試料にクラックが生じなくなった。そこで、真空下でも実績のある真空グリスを試料チャンバで冷却と減圧を行ない試料表面の変化について再検討した。この結果、3 時間以上、表面の粒界を観察できることが分かった。

H_2O と D_2O の混合液を試料チャンバに入れ、真空ポンプで減圧し、気化させた試料の測定を行なった(図 2)。質量電荷比 18 に H_2O 、同 19 に HDO 、同 20 に D_2O のシグナルを検出した。このため、試料チャンバから分析チャンバに気化試料が導入され、分析が可能であることが分かった。しかし、このようなシグナルとなるまでには数分間待つ必要があり、また試料の取出

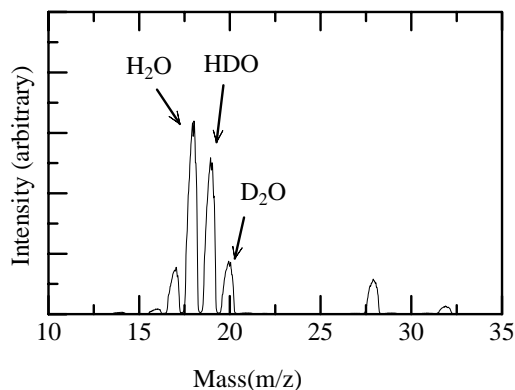


図 2 質量分析器への試料導入の検討

し後も、 D_2O のシグナルが検出されたことから、試料導入が早く残留ガスが少なくなるよう試料導入部に改良が必要であることが明らかとなった。そこで、試料チャンバと分析チャンバ間の試料導入部に改良を加えている。

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 2 件)

Morimasa Takata, Yoshiro Ito and Nobuhiko Azuma, Development of a laser mass spectrometer for impurity analysis in samples. The 12 th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (札幌) 2010 年 9 月 7 日

高田守昌, 伊藤義郎, 東信彦, 氷中 H_2O 安定同位体比の二次元分析装置の開発. 雪氷研究大会(仙台) 2010 年 9 月 28 日

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高田守昌(Morimasa Takata)
長岡技術科学大学・工学部・助教
研究者番号：5037222