

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 9月14日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560004

研究課題名（和文） X線回折逆格子マップ測定によるドームふじ氷床コアの氷結晶の組織と構造の研究

研究課題名（英文）Crystal structure study of ice from the Dome Fuji ice core by the X-ray diffraction reciprocal mapping measurements

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（和文）：南極氷床コアの氷試料の結晶組織および結晶構造の特徴を明らかにするため、X線回折法による逆格子マップ測定を行った。氷床コアの氷の塑性変形による転位の密度や結晶の伸縮に関係する格子定数を求めた。転位密度は深さ500mで $10^{-11} \text{ m}^{-2}$ のオーダーから3025mでは $10^{-8} \text{ m}^{-2}$ オーダーへ深さの増加とともに減少した。格子定数はc軸に関しては、深さとともに減少したが、a軸は微増したが、氷の単位胞の体積は実験室氷より大きかった。試料内の微小気泡の影響によるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：X-ray diffraction reciprocal space mapping measurements were conducted to investigate the crystal structure of ice of the Dome Fuji ice core. The broadening of the rocking curve of the ice crystals was caused by the dislocations introduced during the ice sheet flow. The dislocation density decreases with the increasing depth. The lattice constant c of ice is larger than that of the laboratory ice and decreases with the increasing depth while the lattice constant a is only slightly larger than that of the laboratory and increases a little with the increasing depth. These can be attributed to micro bubbles in the ice samples.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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：氷床コア、氷、X線回折、逆格子マップ、結晶組織、転位密度、格子定数

## 1. 研究開始当初の背景

過去約100万年にわたる地球の気候変動の解明を目的として、南極で掘削された氷床コアの解析が世界的規模で行われているが、日本の研究グループのドームふじ氷床コアの解析によりもその1つである。南極氷床は数10万年スケールの長い年月をかけて形成さ

れ、その一方で氷床の流動に伴う氷の塑性変形が起きている。さらに、深層部では氷と空気が低温・高圧下であり、クラスレート水和物が形成される等、氷床コアの氷では通常の氷とは異なる特徴的な現象が見られる。しかしながら、氷床を構成する氷の物理構造や性質に関しては、シミュレーションによる氷床

内部の転位密度の深さ（時間）依存性が示されているが、実験的には一部の特殊な氷を除き、原子・分子レベルでの構造は解明されていない。このような物理構造は、氷床コアの持つ古気候・古環境シグナルそのものに影響を与えている可能性があり、X線回折法による構造に関する基礎データの蓄積が不可欠である。

これまでの研究で、X線回折法でロッキングカーブの幅の広がりから転位密度を推定してきたが、この幅の広がりには氷の結晶の格子の膨張や収縮に伴って生じる可能性がある。そこで、これまで別々に行ってきたロッキングカーブの測定と格子定数の測定を、同時に行える逆格子マップ測定も行い、ロッキングカーブの幅の広がりの原因を特定することが重要である。

## 2. 研究の目的

X線回折法により得られるロッキングカーブの形状および幅から転位密度を求め、格子定数の測定と合わせて、氷床コア氷の構造の特徴を明らかにしてきた。本研究では、ロッキングカーブ測定と格子定数測定の両者を同時に行える逆格子マップ測定を行い、南極氷床コアの構造の特徴を、深さ方向に関して総合的に明らかにすることを目的とする。より具体的には、

- (1) 氷の転位密度を求め、深さ依存性を明らかにする。
  - (2) 氷の格子定数の深さ依存性とその現任を明らかにする。
- ことを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 薄片試料の作製と方位解析

氷床コア氷の薄片をアクリル板に貼り付け、表面を切削してアクリル版も含めて厚さ5mm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。

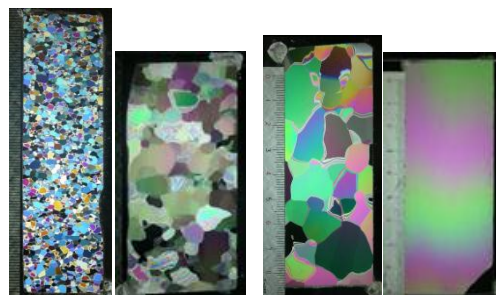


図1 ドームふじ氷床コアの異なる深さの薄片試料の偏光写真

まず個々の結晶粒毎にX線ラウエ測定を行い、種々の反射面の方位を調べた。逆格子マップ等のX線回折測定は反射型測定

(Bragg case) により行うため、測定可能な反射は異なる。上記の測定で予め各結晶に対してX線回折測定が可能な反射面の決定をし、(2)のX線回折測定のための試料の回転角を決定した。

### (2) X線回折測定

本研究で測定に用いる試料は全て氷試料であるので、通常の自動X線回折装置ではなく、北海道大学低温科学研究所の低温室（-20℃）に設置された低温仕様自動X線回折装置を使用した（図2）。光学系としてGe(220)の4結晶モノクロメーターと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して高分解能測定を行った。

ロッキングカーブは、カウンターの角度2θを固定して、試料のみを回転させるωスキャンをして行う。測定で得られたロッキングカーブは、ソフトウェアOriginPro8.1を利用してピークフィッティングを行い、個々の氷結晶に含まれるサブグレインに対応するピークの半値幅Fから、そのサブグレインに含まれる転位密度Dを次式に従って求めた。

$$D = \frac{F - f^2 - f_0^2}{9b^2}$$

ここで、fは入射X線の幅、f<sub>0</sub>は試料（氷）の固有幅、bはバーガスベクトルの大きさである。ただし、本研究の測定で使用した4結晶のモノクロメーターでは光学的特性からfは文献値1/2の値を用いた。また、f<sub>0</sub>は反射面に応じた値を用いた。

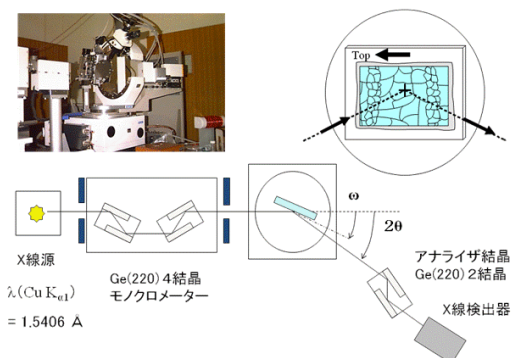


図2 X線回折装置（左上）とその光学系

格子定数測定は、試料とカウンターを連動させた2θ/ωスキャンで測定して得られたピークの角度から格子面間隔をBraggの式から求め、この測定を異なる複数の反射面に対して行い、ソフトウェアCellcalcを用いて

格子定数  $a, c$  を求め、単位胞の体積を求めた。

逆格子マップ測定は、 $\omega$  をずらしながら  $2\theta/\omega$  スキャンして行った。これらの測定は制御用ソフトウェアの組み込まれたプログラムにより行った。図3に測定例を示す。図中の横の黒線で切った断面がロッキングカーブに相当し、縦の黒破線で切った断面が格子面間隔測定に対応する。

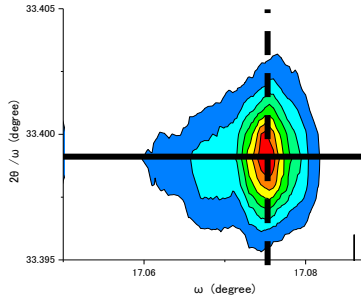


図3 ドームふじ深さ 3025m の試料の (10-12) 反射の逆格子マップ

### (3) 格子定数変化のシミュレーション

格子定数増大の原因を明らかにするため、分子軌道法プログラム (半経験的分子軌道法プログラム MOPAC2009 および非経験的分子軌道法プログラム Gaussian09) を用いて、氷の格子内に空気分子が固溶した場合の格子定数の変化のシミュレーションを行った。

## 4. 研究成果

### (1) 転位密度とその深さ依存性

各試料における逆格子マップの測定結果には格子面間隔の差は観測されなかった。従って、以下に述べるロッキングカーブの幅の広がり、転位によるものと考えられ、その幅を解析することにより、転位密度を推定できる。

図4にドームふじ深層コア氷試料の (10-12) 反射のロッキングカーブの幅から見積もった転位密度の深さ依存性を示す。同じ深さで転位密度の異なる値は、氷試料中の異なる氷結晶に対する値を示す。深さ 3025m の試料は全体で 1 個の試料で、試料の中央で測定した値を示した。

転位密度の値にバラツキはあるが、最も浅い深さ約 500 m で  $10^{11} \text{ m}^{-2}$  程度の大きさだったものが、深さの増加とともに急激に減少し、深さ 3025 m では  $10^8 \text{ m}^{-2}$  オーダーへ深さの増加とともに減少した。これは、氷床の流動に伴う氷の塑性変形で導入された転位が、深さが深くなるに従い、時間が経過すると同時に地熱の影響で温度は高くなりアニーリングにより対消滅が起きたことを示す。2700m 付近の転位密度の部分的な増加は、結晶  $c$  軸方位分布の測定結果と合わせると、この深さで氷が傾いて変形したこととほぼ一致する。

また、最も深い 3025m の試料が 1 つの結晶からできていることは、この部分の氷が一度融解して、時間をかけてゆっくりと再凍結して、塑性変形の履歴が失われてしまったためと考えられる。このことから少なくとも 3025m の試料から気候変動に関する時系列の記録を読み取ることは困難であると考えられる。

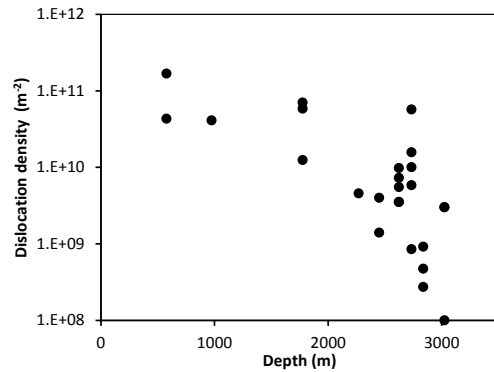


図4 ドームふじ深層コア氷の転位密度

### (2) 氷床コアの氷の体積膨張

各深さの試料の氷結晶に対して格子面間隔測定の結果から格子定数  $a, c$  を測定した (図5)。個々のデータにバラツキはあるが、深さの増加にしたがい、 $a$  軸の格子定数は微増、 $c$  軸の格子定数は減少し、概ね実験室氷の値より大きくなっていった。さらに、これらの値の平均値を用いて単位胞の体積  $V$  を求めた (図6)。深さ依存性は明らかではないが、単位胞の体積はいずれの深さの氷でも、実験室氷よりも大きく、格子が膨張していることが分かった。

極地氷床コアの氷の格子が膨張する原因として、以下の2つが考えられる。

- ① 氷の格子間への空気分子の侵入
- ② 試料内の微小気泡の内圧による引っ張り応力の発生

① について検証するため、分子軌道法による計算を行い、窒素分子を氷の格子間位置に置いたモデル構造に対して、構造最適化計算を行い、固溶量と格子定数の関係を調べた。その結果、実験で観測された格子定数の変化を生じるためには、氷結晶中の水分子 1000 個につき窒素分子が 1 個という高濃度の固溶が必要となり、実際の氷床コア試料には適用できない。② については、必要な気泡の内圧は 30 気圧程度と見積もられ、十分可能である。2 つの格子定数  $a, c$  の深さ依存性の違いが説明できないが、氷結晶の配向が深さの増加とともに  $c$  軸がコア軸方向 (鉛直方向) に揃い、この方向の一軸圧縮応力で説明できる。

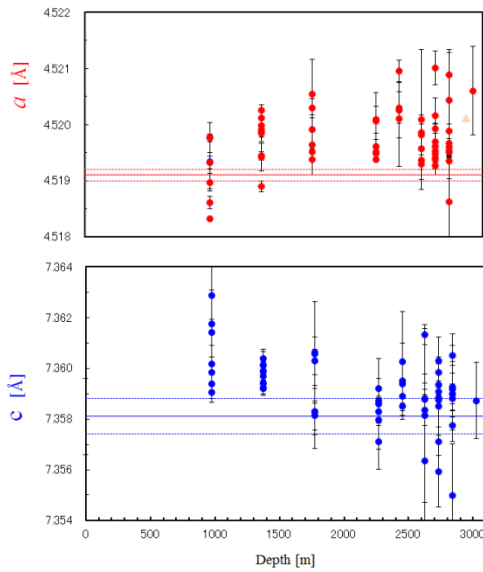


図5 氷床コア氷の格子定数の深さ依存性.

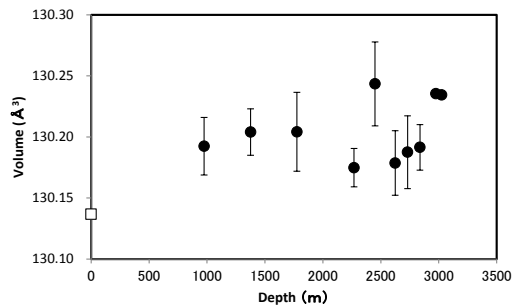


図6 氷床コア氷の格子定数より求めた単位胞の体積の深さ依存性.

本研究により、南極ドームふじの氷床コア氷の転位密度や格子定数をX線回折逆格子マップ測定により求めた。

転位密度についてはその深さ依存性を既存のモデル計算の結果との比較検討をおこなうことが必要である。さらに、現在行われているグリーンランド氷床コアの測定結果との比較により、南北極での氷床流動の挙動の違いが明らかにできると考えられる。

## 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 Akira Hori, Atsushi Miyamoto, Takeo Hondoh, Ice lattice distortion of the Dome Fuji deep ice core from X-ray diffraction measurements, The 2nd International Symposium on Dome Fuji Ice Core and

## Related Topics

2009年11月20日、国立極地研究所(東京)

- ② Akira Hori, Atsushi Miyamoto, Takeo Hondoh, and Vladimir Ya. Lipenkov, X-ray Diffraction Measurements of Reciprocal Lattice Mapping on Vostok Ice Core, International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2010)

2010年9月9日、北海道大学(札幌)

- ③ 堀彰、宮本淳、本堂武夫、X線回折方によるドームふじ氷床コア氷の構造に関する研究、極域科学シンポジウム

2011年11月16日、国立極地研究所(立川)

## 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

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

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