

氏 名 的 場 澄 人

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第326号

学位授与の日付 平成10年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 極域科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 氷コア中の微量金属元素の定量法の開発と金属元素から

見たスバルバルの環境変動

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 藤井 理行

教 授 渡邊 興亞

助 教 授 神山 孝吉

名 誉 教 金森 悟（名古屋大学）

西川 雅高（国立環境研究所）

論文内容の要旨

近年、人間活動に起因する大気汚染は地球規模に拡大し、大気汚染によって引き起こされる地球環境の変化は、人類生存にかかわる最重要問題の一つになっている。しかし、地球の気候・環境システムは複雑なプロセスの結果であり、数十年あるいは高々百年という短期間に生じた人間活動による急激な変化が、今後の地球の環境変動にどのような影響をもたらすかということについては、殆ど未解明である。今後の地球環境の変動を予測するためには、過去に起こった地球環境の変化のメカニズムを解明することが必要である。

雪や氷が長い時間をかけて連続して堆積した極域の氷河・氷床には、地球の気候や環境の状態を示す様々な物質、氷の物性、大気成分などが保存されている。しかも、その記録は、氷期-間氷期サイクルを明瞭に含む長いタイムスケールと海底堆積物と比べて早い堆積速度から得られる高い時間分解能を有し、詳細な環境変動の復元が可能であるため非常に注目されている。

これまでに、南極大陸やグリーンランドの氷床から、氷の円柱状試料（氷コア）を掘削採取し、そこに含まれる酸素の安定同位体比、溶存成分、大気成分などから、過去数千～数万年に相当する気候や大気環境が復元されている。しかし、これまで解析されてきた成分だけでは、得られる情報も限られており、より多くの情報を得るために、新たな成分や分析手法が求められている。その中で金属元素は人間活動による大気汚染の程度と輸送経路、氷期-間氷期サイクルにおける陸域環境の変化の指標となるため注目されている。しかし、極域雪氷試料中の金属元素は ppt レベルと低濃度であるため、コンタミネーションと分析装置の感度の問題が大きく、測定が困難であるため報告例は少ない。そこで本研究では、氷コア中の微量金属元素を測定するため、第1章でコンタミネーションの除去方法について、第2章で測定方法について検討し、その方法を用いて第3章で北極圏で掘削された氷コア中の金属元素を測定しその濃度変動から堆積環境を考察した。

第1章ではコンタミネーションの除去方法を検討した。氷コアの外側には、掘削そしてコア解析時に様々なコンタミネーションが付着しており、氷コア中に含まれる金属元素を測定するとき問題となる。これらの除去方法を、超純水を凍らせた模擬氷 300g をバンドソーで削り出した後、(1) セラミック包丁で氷コアの外側を削り落とす、(2) 純水で氷コアを洗浄する、(3) テフロン容器内で少量溶かして捨てる、(4) 別のテフロン容器に移して(3)の操作を繰り返す、という処理方法でコンタミネーションの除去を試みた。その結果、融解除去操作を4回行うことで、コンタミネーションの影響を除去できることが分かった。

第2章では、試料の少量化と測定の迅速化を図るために、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）による氷コア中の金属元素の定量方法を検討した。原子吸光分析法や ICP 発光分光法と比べ ICP-MS は、(1) 高感度に多元素を同時に分析できる、(2) 分析が簡便で迅速である、ことが優位な点である。このことは試料量が少なく、試料数が多い氷コア試料の分析に適している。しかし、ICP-MS の感度では北極域の雪氷試料中に含まれる金属元素を直接分析することはできないので前濃縮操作が必要である。前濃縮は蒸発濃縮法で行われることが多い。しかし、通常の実験室環境では、蒸発濃縮法は分析環境からの汚染の危険性が高かったため、本研究では試料導入装置による感度の向上を検討した。数種の

ネブライザー（噴霧器）システムを比較した結果、脱溶媒膜付マイクロコンセントリックネブライザー（MCN-6000: CETAC 社製）が最小試料使用量で感度を向上させることが分かった。脱溶媒膜付マイクロコンセントリックネブライザーは、噴霧した試料霧を加熱し溶媒を蒸発除去することで、濃縮効果を得ることができるとが実験室レベルで確認されている。今回これを初めて天然水試料に適応させ、2mL の試料で Al、Fe、V、Cu、Zn、As、Ag、Pb、U を同時に ppt レベルの定量ができるようになった。

第3章では、1995年に北極圏スバルバル諸島北東島氷帽（北緯79度58分、東経21度2分）で掘削された氷コアに含まれる金属元素を第1章、第2章で確立した測定方法で定量し、その結果から堆積環境変化を考察した。スバルバル諸島は、同緯度の北極カナダやグリーンランドと比べ温暖であること、ポーラーフロント上に位置することから、グリーンランドとは異なる気候条件下にあること、氷河は海洋の影響を大きく受けていることが特徴である。北東島ウェストフォンナ氷帽はその中でも寒冷的な気候下であり、夏季の融雪量が少なく、堆積成分に対する融雪水の影響が少ないため、過去の環境変動を考察するために適した環境下にある。

積雪断面観測により、層構造から判断される1年間に相当する積雪層には $\delta^{18}\text{O}$ が数回ピークを示すことが分かった。すなわち、 $\delta^{18}\text{O}$ の季節変動からは年層を判断することができない。そこで示準層である1963年の核実験最盛期のトリチウム濃度ピークと1783年のアイスランドLaki火山のECM（氷の電気伝導度）ピークから年間堆積量 $0.35\text{m}\cdot\text{water eq}\cdot\text{yr}^{-1}$ を求め、これをもとに以下の考察に用いる氷コアの年代を決定した。掘削された210m コアは過去500年にわたるものであった。地殻起源の指標となるAl、Fe濃度は過去500年にわたりほぼ一定していた。また、Al、Feの濃度比はほぼ一定の値 $\text{Al}:\text{Fe}^1=1.5$ を示した。この値は地殻の平均組成比0.8に比べ高い値であり、モンブラン（アルプス）での表面積雪中の濃度比と近い値を示したことから、スバルバルに供給される地殻起源物質の起源はアルプスと同じであると考えた。人間活動の指標となるCu、Zn、Pbの濃度は1950年頃から急激に増加し、1970年をピークにその後減少した。また硝酸、非海塩性硫酸濃度も同様な変動を示した。この変動は人間活動から大気に放出される重金属、 NO_x 、 SO_x 量の変動の報告とよく一致した。またCu、Zn、Pbの濃度比はモンブラン積雪中の濃度比と似た値を示し、グリーンランド・ダイスリー積雪中とは異なった値を示した。つまり、人間活動から放出される重金属元素の供給源はスバルバルではヨーロッパであり、グリーンランドへの供給源とは異なるということを示している。このことは、極前線を挟んだ両地域の異なった大気循環場を反映するものである。

以上のように、ICP-MSによる微量金属元素の分析法が確立し、その手法に基づいて、北極圏のスバルバル諸島北東島の堆積環境について金属元素の変動から新しい知見を得ることができた。

論文の審査結果の要旨

的場澄人氏は、氷コア（雪氷堆積層から抜き取られた円柱状試料）中に含まれる微量金属元素の定量法を開発し、その方法を北極スバールバル諸島の氷帽の氷コアに適用し、金属元素の変動を地球科学的に考察した。本論文は以下に述べる通り、課題設定、野外観測および室内実験の手法、論文構成、内容とも理学博士の学位に値するものと認められる。

本論文は、第一章；氷コア試料のコンタミネーション除去に関する研究、第二章；氷コア試料中の金属元素の測定法に関する研究、第三章；金属元素からみたスバールバルの環境変動に関する研究、から構成されている。第一章では、氷コアが掘削、現場解析、輸送の各過程、さらに分析前の試薬添加や溶存試料保存時などの過程で受ける試料表面のコンタミネーション除去の方法が詳細に検討され、新たな方法が示されている。第二章では、氷コアの特殊な形状と時間分解能を高めるため、限られた試料量という制約条件下で、サブ ppb レベルの極低濃度の金属元素の分析方法が述べられている。従来の方法を含めてさまざまな検討を行い、ICP 質量分析計を用いての分析について最適条件を確立した。その結果、これまで計測できなかった極微量の金属 (Fe、Al、Cu、Cd、Pb) の分析が初めて可能となった。特に地殻起源物質として重要な Fe の分析法を開発した点は大きな成果である。第一、二章で記述された分析技術の開発という点で、同氏の研究者としての独創性が十分な水準に到達していると判断できる。

第三章では、第一、二章で述べられた分析手法を北極スバールバル諸島の氷コアに適用して、金属元素からみた過去 500 年におよぶ環境変動を検討した。分析した金属元素のうち、地殻起源と考えられる Al、Fe は、過去 500 年に大きな変動がなかったこと、また、その量比はほぼ一定で、この期間、起源域やそこからの輸送過程にも大きな変動がなかったことを明らかにした。さらに、Al/Fe 量比はヨーロッパ中緯度のアルプス山脈の積雪中に堆積したサハラ砂漠起源のダストの Al/Fe 量比と近く、北極スバールバル諸島へはアルプスと同一起源の物質が輸送されてきたことを示唆した。人為起源と考えられる Cu、Cd、Pb については、今世紀になってからの暫増傾向と 1950 年代からの急激な増加、1970 年頃からの減少傾向を明らかにした。この傾向は、化石燃料の消費により大気中に放出されてきた NO_3^- と非海塩性 SO_4^{2-} の挙動と類似しており、人間活動による北極域への大気汚染の変動を明瞭に示した。第三章では、金属元素および化学主成分の変動から大気環境の変動を環境物質の起源、輸送機構および雪氷層への沈積過程など総合的に捕らえており、この分野においても博士としての水準に達していると判断できる。

本論文は、少量のコアから極微量の金属元素の分析を可能とする分析手法を確立し、金属元素により極域氷コアの地球科学的解釈を広げたという点でこの分野に大きな貢献となる研究としてまとめられている。本研究の達成した水準は、同氏が高い資質のある独立した研究者としての能力を示したものと言える。

また、口述諮問の形で学識試験を実施した。諮問は化学分析法、地球化学、地球物理学および雪氷学など、本論文に関連する地球科学分野に関する専門知識、その基礎知識となる学識について行われ、同氏の設問に対する対応、意見表明などから、十分に学識

を有していることが認められた。公開発表においては、研究結果を理路整然と発表し、専門が異なる聴衆にも充分理解できる内容であった。公開発表後の質問に対しても的確に返答を行っており、発表能力についても評価できる。語学力についてはすでに査読制度のある国際学術雑誌に英文の論文を投稿し受理されていることから、研究者として求められる語学力は充分有していると判断される。