

氷床深部水中における Air hydrate 結晶成長と空気の氷中拡散

内田 努¹、宮本 淳²、本堂武夫²

¹ 北大工

² 北大低温研

Crystal Growth of air hydrate and resulting air diffusion in deep ice sheet

Tsutomu Uchida¹, Atsushi Miyamoto² and Takeo Hondoh²

¹Fac. Eng., Hokkaido Univ.

²Inst. Low Temp. Sci., Hokkaido Univ.

Air-hydrate crystal is one of the important materials to store the ancient air in deep ice sheet. The depth distribution of air-hydrate crystals in Dome Fuji ice core exhibits the crystal growth process of air hydrate in ice for more than 500 kyr. Since air molecules are required to diffuse through ice matrix for the crystal growth of air hydrate, we estimated the permeation coefficient (the diffusion coefficient \times solubility) of air molecules through the ice matrix to be the order of $10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in depths below the transition zone. This indicates that ancient air molecules diffuse through ice matrix resulting from the Ostwald ripening of air-hydrate crystals.

南極やグリーンランドの氷床中には Air hydrate と呼ばれる、透明な空気の結晶が存在する。Air hydrate は、氷床表面に降り積もった雪の隙間に閉じ込められた空気が気泡となり、それが深部で氷床の重みによって圧密された結果形成されたものである。すなわち Air hydrate 結晶中には、氷化した時代の空気がそのまま保存されていると考えられ、氷コア解析にとっても重要な物質である。これまで南極 Vostok コア¹⁾²⁾やグリーンランド NGRIP コア³⁾等で観測され、その分布自身が過去の気候変動の情報を持っていることが示されている。

ドームふじ基地 (標高 3810m 地点) で掘削された氷コアには、最深部で約 70 万年前の氷が含まれている⁴⁾⁵⁾。この氷コアの中に含まれる Air hydrate 結晶の数・大きさ・形態等の深さ分布を測定したところ、気泡から変化した Air hydrate 結晶は、気泡から Air hydrate 結晶に変化する深さ (transition zone) のみならず、気泡が消滅した深さで深でも深さが増すごとに成長していることが明らかになった⁶⁾⁷⁾。Air hydrate 結晶が成長するためには、その構成成分である空気分子も移動しているはずである。そこで本研究では、Air hydrate の結晶成長プロセスをモデル化し、そこから氷中での空気分子の移動度を見積もった。

Figure 1(a)は、transition zone 以深における代表的な Air hydrate 結晶の写真である。このような、大小 2 つの結晶 (等断面積を持つ円と近似した時の半径 r_1 、 r_2) の周囲の氷中での空気分子濃度 C_{gi} は、Gibbs-Thomson 効果により式(1)で示すように大きさによって異なる

$$\ln \frac{C_{gi}}{C_{ge}} = \frac{2\Omega_{ah}\gamma_{ah}}{kTr_i} \quad (1)$$

(ただし C_{ge} は氷中の空気の飽和濃度、 Ω_{ah} は air hydrate 結晶中の空気 1 分子の占有体積、 γ_{ah} は air hydrate 結晶と氷との界面張力、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である)。これらの結晶が距離 δ だけ離れているとき、Figure 1(b)に示すように氷中の空気濃度に差が生じ、空気分子は拡散する。その結果小さい結晶が縮小し、大きい結晶が成長する (Ostwald ripening)。Air hydrate 結晶の深さ分布の観測から、ドームふじコアの気泡消滅深に深においては、このプロセスが Air hydrate 結晶の成長を支配していると推測された。すなわち、50 万

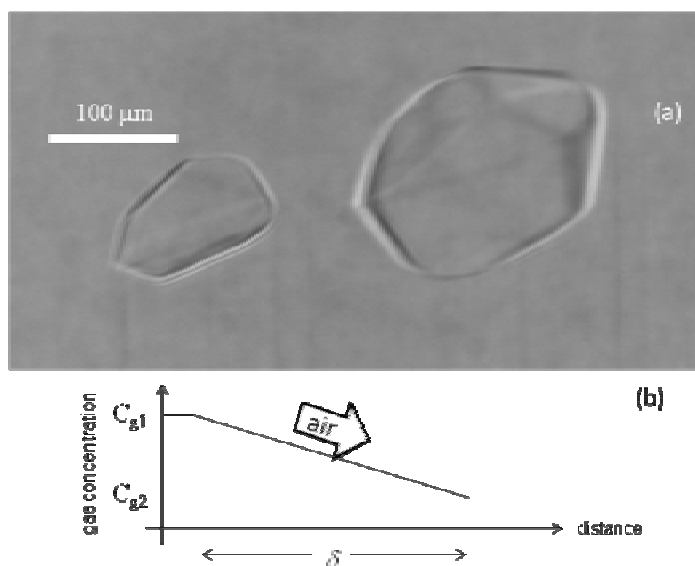


Figure 1. Air-hydrate crystals in 2240-m Dome-Fuji ice core
(a) two ellipsoidal crystals closely existed
(b) schematic diagram of air content in ice (C_g) around each crystal

年もの長期にわたる Air hydrate 結晶の成長過程が明らかになった。

さらに本研究では、各深さにおける Air hydrate 結晶の数や大きさの分布から、空気分子の平均移動度を見積もった。水中の気体分子の拡散は非常に小さく、実験的に見積もるのは困難である。実際にこれまでに水中の空気の拡散係数 D_g は計算機シミュレーションで求められているに過ぎず、それらも数桁の範囲で異なっている^{8)~11)}。水中の空気の溶解度 C_{ge} に至っては、transition zone 以深での見積もりはない。ドームふじコア中の Air hydrate 結晶の成長過程は、実験室では再現できない長期にわたる成長過程を表していると考えられるので、こうした小さな値でも観測可能となる。そこで D_g と C_{ge} の積である透過係数 $\langle D \rangle$ を見積もった。その結果、氷床深部では Air hydrate 結晶の成長に伴って生じる空気分子の透過係数は $\langle D \rangle \sim 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度であることがわかった。すなわち、氷床コア解析を通じて数十万年にも及ぶ結晶成長過程を観測することができ、実験室で観測困難な水中の気体分子の拡散過程を実測できた。

Acknowledgments

本研究は、新山篤君、郷原一寿教授、永山昌史助教(北海道大学大学院工学研究科)の協力のもとに行われた。

References

- 1) Uchida, T., T. Hondoh, S. Mae, V.Ya. Lipenkov and P. Duval, Air-hydrate crystals in deep ice-core samples from Vostok Station, Antarctica, *J. Glaciol.*, 40, 79-86, 1994.
- 2) Lipenkov, V.Ya., Air bubble and air-hydrate crystals in the Vostok ice core, *Phys. Ice Core Records II* (ed. Hondoh, T.), Hokkaido Univ. Press, 327-358, 2000.
- 3) Kipfstuhl, S., F. Pauer, W.F. Kuhs and H. Shoji, Air bubbles and clathrate hydrates in the transition zone of the NGRIP deep ice core, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 591-594, 2001.
- 4) Motoyama H. and Dome ice core project members, A new 3035.22m deep ice core at Dome Fuji, Antarctica and reconstruction of global climate and environmental change over past 720kyr, *EOS Trans. AGU*, 88, Fall Meet. Suppl., Abst. C51A-0076, 2007.
- 5) Goto-Azuma, K. And Members of the Dome Fuji Ice Core Research Group, Millennial-scale climate variability during the past 720,000 years recorded in the Dome Fuji ice core, *Geophys. Res. Abst.*, 10, EGU2008-A-02971, 2008.
- 6) Ohno, H., V.Ya. Lipenkov and T. Hondoh, Air-bubble to clathrate hydrate transformation in polar ice sheets: A reconsideration based on the new data from Dome Fuji ice core, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L21401-1-4, 2004.
- 7) Uchida, T., A. Miyamoto, A. Shin'yama and T. Hondoh, Crystal growth of air-hydrates over 720,000 years in Dome Fuji ice cores, Antarctica: microscopic observations of morphological changes below 2000-m depth, *J. Glaciol.*, in press.
- 8) Ikeda, T., A.N. Salamatin, V.Ya. Lipenkov and T. Hondoh, Diffusion of air molecules in polar ice sheets. In Hondoh, T., ed. *Phys. Ice Core Records II*. Sapporo, Hokkaido Univ. Press, 393-421, 2000.
- 9) Salamatin, A.N., V.Ya. Lipenkov and T. Hondoh, Air-hydrate crystal growth in polar ice. *J. Crystal Growth*, 257, 412-426, 2003.
- 10) Ikeda-Fukazawa, T., K. Kawamura and T. Hondoh, Mechanism of molecular diffusion in ice crystals. *Molecular Simulation*, 30, 973-979, 2004.
- 11) Ikeda-Fukazawa, T., K. Kawamura and T. Hondoh, Diffusion of nitrogen gas in ice Ih. *Chem. Phys. Lett.*, 385, 467-471, 2004.