

南極氷の熱容量とプロトン再配向緩和 — 5 万年前の氷は何が違う? —

南極の氷は霜が堆積してできたものであり、生成時の大気中の成分を取り込んでいます。したがって、深さの異なる氷を分析すれば、その深さに対応する年代の地球の気象や大気成分についての情報が得られます。氷にはプロトンの配向無秩序が凍結するガラス転移が 110 K 付近に存在します。水分子の再配向運動は不純物の影響を受けやすいので、ガラス転移を通じて南極氷の不純物効果（過去の大気成分）が見えれば面白いと考えたのが本研究の動機です。−50 °C 以下の低温で何万年も保存されていた南極氷には未知の安定相が存在するという話もあり、南極氷の熱容量や融解を測定することにも大きな意味があります。

試料は、南極ドームふじ観測拠点（海拔 3810m）で採掘した深さの異なる 2 種類の南極氷、サンプル A（356.375 m, 約 11000 年前）とサンプル B（867.45 m, 約 47000 年前）です。これらの試料は国立極地研の藤田秀二氏と北大低温研の本堂武夫氏から提供されました。サンプル A は南極氷の中では不純物が少なく、サンプル B は火山活動のため硫酸などの不純物を A より多く含んでいます。化学分析ではサンプル A の酸性度は 3 mmol/dm³、サンプル B の酸性度は 13 mmol/dm³ であり、どちらも不純物の絶対量としては僅かです。測定は私たちのグループが開発したトップローディング式断熱型熱量計 [I. Tsukushi *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 179 (1998)] を用いました。直径 23 mm, 高さ 29 mm の完全に透明な円柱試料（アクリルの棒のように見えます）を保存温度（253 K）以下に保ったまま熱量計にセットし、その後 80 から 300 K の温度範囲で熱容量を測定しました。

熱容量測定の結果を Fig. 1 に示します。南極氷の熱容量と融解エンタルピーは過去に測定された実験室氷 [O. Haida *et al.*, *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 815 (1974)] と 0.1% の誤差範囲内で一致しました。ガラス転移温度付近の熱容量を Fig. 2 に示します。ガラス転移温度

については、サンプル A は実験室氷とほぼ同じでしたが、不純物がより多く含まれるサンプル B ではそれらより 10 K 程度低くなりました。ガラス転移をさらに詳しく調べるために行った温度ジャンプ法によるエンタルピー緩和測定の結果を Fig. 3 に示します。プロットした点はほぼ直線的に並んでおり、緩和関数はほぼ単一の指数関数で表現されることが分かりました。Fig. 4 に Fig. 3 のプロットの傾きから求めた

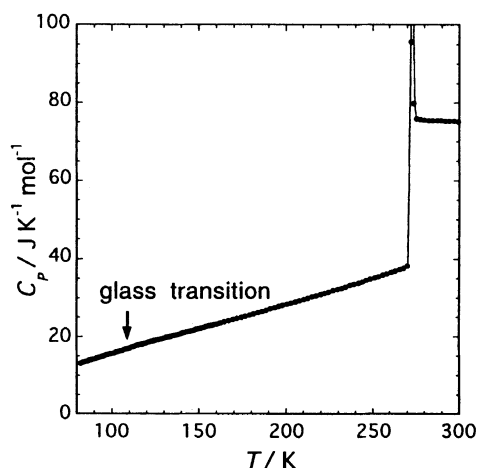


Fig. 1. Molar heat capacity of antarctic ice.

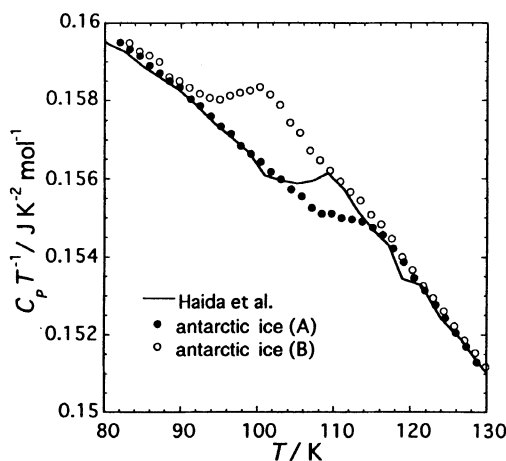


Fig. 2. C_p/T plot of antarctic ices and ordinary ice around the glass transition temperature.

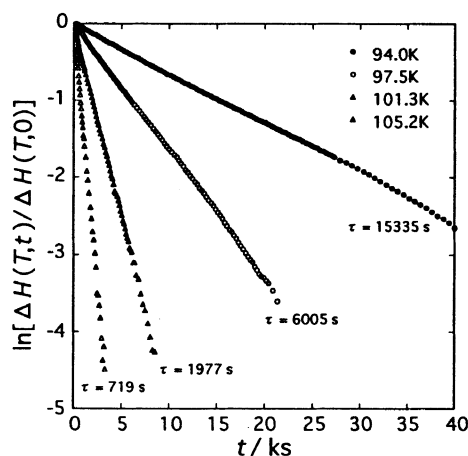


Fig. 3. Enthalpy relaxation after the temperature jump around the glass transition temperature.

緩和時間をアレニウスプロットで示します。サンプル A の緩和時間は実験室氷とほぼ等しく、サンプル B の緩和時間はそれらに比べ 1 桁程度短くなりました。この結果は、氷に入り込んだ不純物由来の H_3O^+ イオンが氷の格子に欠陥を生成し、再配向運動を活性化したためと考えられます。

今回測定したサンプルは私たちがこれまでに測定したサンプルの中で最も貴重なものだったかも知れません。ただの南極の氷はそれほど貴重でもないのですが、高さ 3810 m の山頂（平均気温 -58°C ）で mm 単位の精度で深さを特

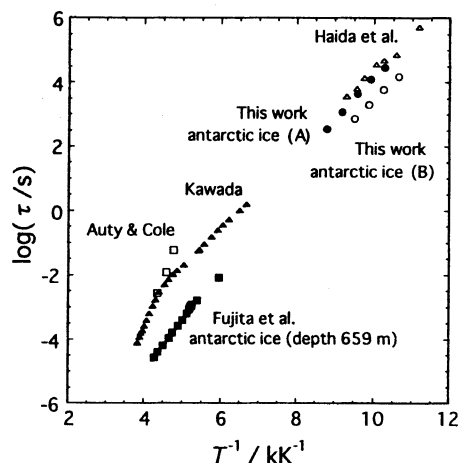


Fig. 4. Arrhenius plot of the relaxation times of antarctic ices and ordinary ices measured by dielectric (for $\tau < 10$ s) and calorimetric (for $\tau > 100$ s) methods.

定しながら掘り出した南極氷は、値段をつけることができないほど貴重です。もう融かしてしまいましたが、現在は「南極の水」として大切に保管してあります。

（田中伸樹，山室修）

発表

田中伸樹，山室修，藤田秀二，松尾隆祐，本堂武夫 第 38 回熱測定討論会（金沢），3C1500 (2002).

Heat capacity and proton-orientational relaxation of antarctic ice

We have measured the heat capacities of two antarctic ices with different concentration of volcanic impurities. The samples were set to a top-loading adiabatic calorimeter keeping the temperature below 253 K and then measured in the temperature range between 80 and 300 K. The heat capacities and enthalpies of fusion of the antarctic ices were the same as those of ordinary ice within an error of 0.1%. For the antarctic ice with higher impurity concentration, the reorientational motion of protons was accelerated and the related glass transition temperature was about 10 K lower than that of ordinary ice.

(by N. Tanaka & O. Yamamuro)