



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	極地の氷の電氣的性質 I
Author(s)	前野, 紀一; MAENO, Norikazu
Citation	低温科學. 物理篇, 32, 25-38
Issue Date	1974-03-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/18243">https://hdl.handle.net/2115/18243</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	32_p25-38.pdf



## 極地の氷の電気的性質 I\*

前野 紀一

(低温科学研究所)

(昭和49年10月受理)

### I. ま え が き

地球の南極と北極、およびその周辺地域には、現在約  $2 \times 10^{16}$  トンに及ぶ莫大な量の氷が存在している。これらの‘極地の氷’の量の増減は、その地域および地球全体の、気候、地形、その他の環境の変動と密接な関連を持っている。したがって、それを正確に把握することは、地球物理学の極めて重要な課題の一つと考えられる。ただし、その正しい測定と解析のためには、極地の氷の物理的性質が十分わかっていなければならない。たとえば、比抵抗法による氷厚測定やクレバスの探査<sup>1)</sup>、あるいは最近開発された電波測深 (radio-echo sounding)<sup>2)</sup> は、極地の氷の電気的性質を知っていなければ完全には利用できない。

一方、極地の氷は、一般に巨大な氷塊として存在しているために、その物理的性質は物性論的に極めて興味深い問題を提起する。これらの氷は、密度  $0.1 \text{ g/cm}^3$  程の降雪が、重力による圧力を受けながら長期間にわたる非常に緩慢な固体反応によって変化したものである。環境の温度は場所によって異なるが、たとえば  $-30^\circ\text{C}$  としても、これは氷の融解温度  $T_m$  の約 9 割に相当するから、氷の物性の立場からは非常に高い温度と考えなければならない。このような高温、高圧のもとに、数千年あるいは数万年という長期間保存され、しかも、その間熱力学的平衡状態に近い極めて緩慢な構造変化を経験した物質は、地球上において、おそらく極地の氷を以て他には存在しないであろう。現在、氷の物理的性質はかなり良くわかっている<sup>3)</sup>。しかし、極地の氷の物性が実験室で水を凍結して作った氷  $I_h$  のそれと同じであるとは簡単には断言できない。

このように、極地の氷の物理的性質の研究には二つの局面がある。この二つの目的を達成する最善の方法は、巨大氷塊として存在している極地の氷の物理的性質をそのままの状態で測定することであろう。しかし、これは現実には不可能に近い問題である。それで本研究では、最近各国で盛んに行われている深層ボーリングによって掘削回収されたコア氷の物理的性質、とくにその電気的性質を実験室で測定することにした。ボーリング・コア氷は、一地点における表面から底部までの氷の性質を連続して知ることができる利点はあるが、コア氷を 1 気圧のもとにさらすことになるため、試料の性質が変化する懸念はある。この研究の第 1 報である本稿では、南極の異なる 3 地点から得られたコア氷の電気的性質について報告する。

\* 北海道大学低温科学研究所業績 第 1318 号

## II. 測 定

## 1. コア氷と試料の準備

今回の測定に使った試料は、南極の大陸氷床および棚氷の深層ボーリングによって得られた氷である。これらの氷は、日本、アメリカ、オーストラリアのお互いに独立な三つのグループにより、それぞれ、西 Enderby Land みずほ高原のみずほ観測拠点、Marie Byrd Land の Byrd 基地、および Amery 棚氷、の3地点において掘削回収された。掘削方法、掘削年月、掘削深等を第1表にまとめた。表の最後の行には、本測定に提供された試料の個数と、それらが掘り出された深さを記したが、試料の中には大きさが十分でなかったり亀裂の入っているものもあったから、測定は提供された全試料について行なわれたのではない。

第1表 ボーリング・コアの掘削状況

掘削拠点	掘削団体	掘削方法 および掘削 完了年月	掘削到達深	本測定に提供された 試料の個数と深さ
みずほ観測拠点 (70°42.1'S, 44°17.5'E)	日本南極観測隊 (JARE) 第12次隊	熱ドリルおよ び力学ドリル 1971年11月	75m	53個 (1m間隔, 7~69m)
Byrd 基地 (80°01'S, 119°31'W)	アメリカ陸軍寒 地理工学研究所 (CRREL)	力学ドリル 1968年1月	大陸氷床の底 の岩盤まで (2164m)	11個 (102m, 503m, 701m, 899m, 1001m, 1095m, 1195m, 1392m, 1490m, 1588m, 1822m)
Amery 棚氷 G1点	オーストラリア 南極観測隊 (ANARE)	熱ドリル 1968年	315m (G1点で の棚氷の厚さは 428m)	5個 (98m, 130m, 161m, 189m, 306m)

みずほコアからは、深さ7mから69mまで1m間隔の試料が提供された。ただし、深さ69mの試料は亀裂が入っていて、測定は実施できなかった。測定が行なわれたコア氷の深さ7~68mは、密度にして $\rho=0.55\sim 0.87\text{ g/cm}^3$ の範囲に対応する。みずほコアの密度分布、粒径分布、組織等については中尾<sup>4)</sup>の論文を参照されたい。Byrd コアと Amery コアからは、深さ約100mから1900mまで16点の試料が提供された。これらは全て密度が $0.9\text{ g/cm}^3$ 以上であるため通気性はない。Byrd コアと Amery コアは、前者が大陸氷床から得られたのに対して、後者は海上に張り出した棚氷から得られたのであるから、その電気的性質になんらかの違いの現われることが予想される。後述するように、そのような違いは Amery の306m コアに現れた。Byrd コアと Amery コアの一般的な構造や特性については、それぞれ Gow<sup>5)</sup> と若浜<sup>6)</sup>によって報告されている。

測定に用いた電極の中心電極板の直径は37.0mmであったから、測定用試料は最低5cm×5cm×0.6cmの大きさが必要であった。提供されたコア氷の大きさはしばしば十分でないため、測定用試料の大きな面は、みずほコアの場合は鉛直方向に、Byrd コアと Amery コアの場合は水平方向にしかとれなかった。したがって、測定の際の電場は、みずほコアの場合は水平方向に、Byrd コアと Amery コアの場合は鉛直方向にかかることになる。コアからの試料の切り出しには帯鋸が用いられ、試料の表面の凹凸と平行性は鉋と布で調整された。

## 2. 測定方法

試料と電極（ガード電極を付した安藤電気 SE-30 型，中心電極の直径  $37.0 \pm 0.1$  mm）の結合は二つの方法で行われた。一つは，電極に試料を直接凍着する方法である。しかし，みずほコア氷のように密度の小さな試料の場合，この方法は試料の結晶組織を変えてしまうおそれがあるし，また通気性のない試料でも電極界面における融解・凍結による力学的ひずみの影響が残るおそれがあるので，第二の方法として，電極の大きさに切りとった厚さ約  $10 \mu\text{m}$  の錫箔を試料表面に張り付ける方法も併用した。錫箔と試料の密着性は潤滑油（松村石油ハイドール 400）を塗付して完全にした。

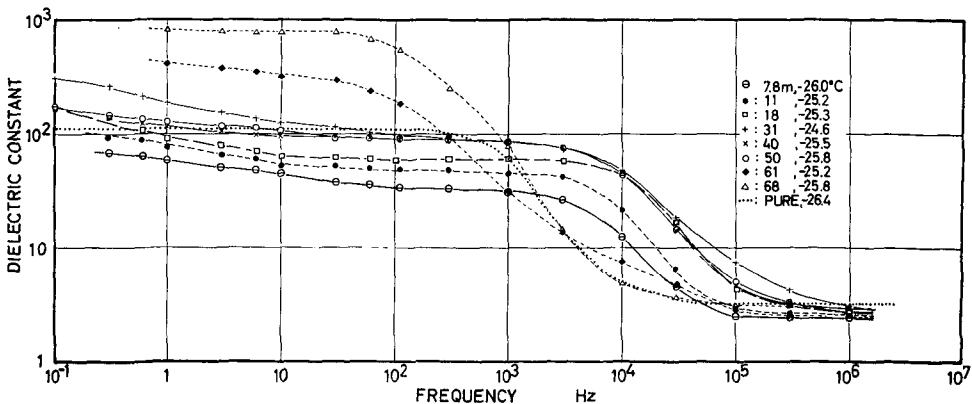
測定は周波数領域  $0.1 \text{ Hz} \sim 1 \text{ MHz}$  と直流で行われた。使用したブリッジは，安藤電気の TRS-4 型 ( $0.1 \text{ Hz} \sim 10 \text{ Hz}$ ) と TRS-10C 型 ( $30 \text{ Hz} \sim 1 \text{ MHz}$ ) である。発振器には ULO-5 型と WBG-9 型，検出器には EDC-5 型と BDA-9 型を用いた。直流では同じ電極を用いて電気伝導度を測定した。使用した装置は，タケダ理研工業の TR-8641 型電子式ピコアンメーターと東亜電波工業の SV-1A 型直流電圧標準器である。

測定は 1 個の試料について， $0 \sim -50^\circ\text{C}$  の間の 3~4 点で行われた。再現性のある結果を得るためには，試料を一定温度に少なくとも 1 時間保つ必要があった。試料の温度は一定温度に  $\pm 0.3^\circ\text{C}$  の精度で維持された。恒温装置等の詳細は別に報告してあるので省略する<sup>7)</sup>。

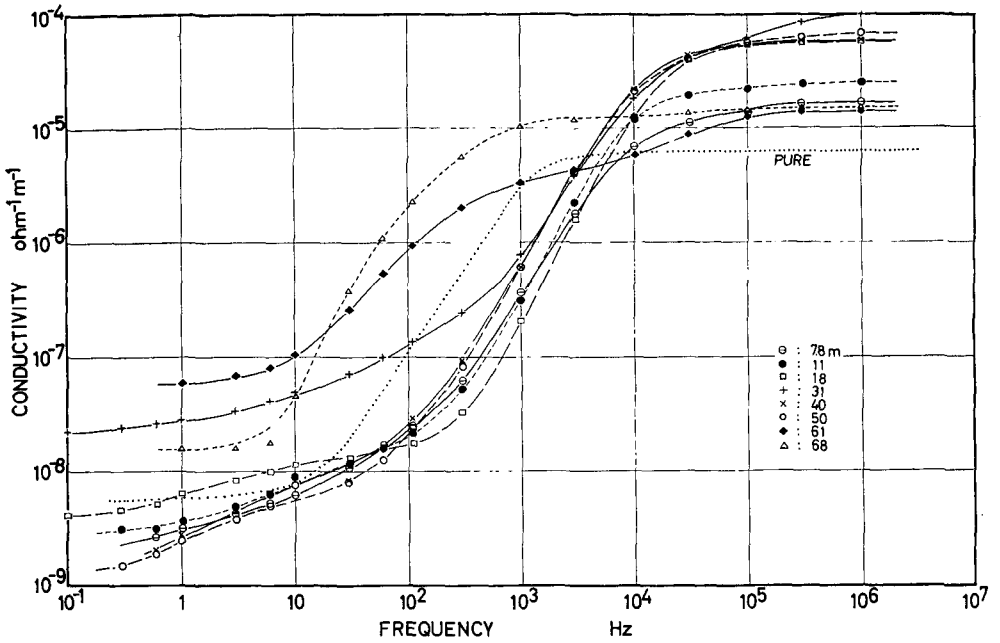
## III. 測定結果

### 1. みずほコア氷の電気的性質

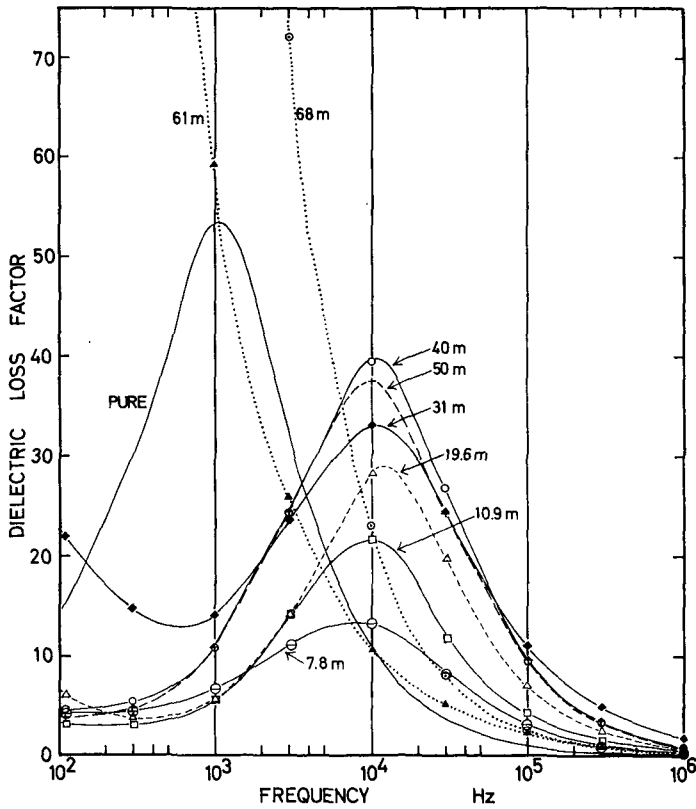
みずほコア氷の誘電率  $\kappa'$  と電気伝導度  $\sigma$  の周波数依存を第 1 図と第 2 図に示した。温度は試料ごとに少し異なるが，大体  $-25^\circ\text{C}$  近辺で，パラメーターは深さである。第 1 図において点線は常圧における純水の  $\kappa'$  の周波数特性を示す。純水の場合，低周波領域では静電値  $\kappa'_0 = 110$  であるが，周波数の増加とともに急激に分散し高周波値  $\kappa'_\infty = 3.2$  に減少する。みずほコア氷の場合も，図で明らかごとく，一般的には大きな静電値から小さな高周波値への誘電分散を示している。しかし， $\kappa'_0$  と  $\kappa'_\infty$  の値は純水の値よりも小さい。たとえば一番浅い  $7.8 \text{ m}$



第 1 図 みずほコア氷の誘電率 ( $\kappa'$ ) の周波数特性。パラメーターは深さで，点線は純水の値を示す



第2図 みずほコア氷の電気伝導度 ( $\sigma$ ) の周波数特性。記号は第1図と同じである

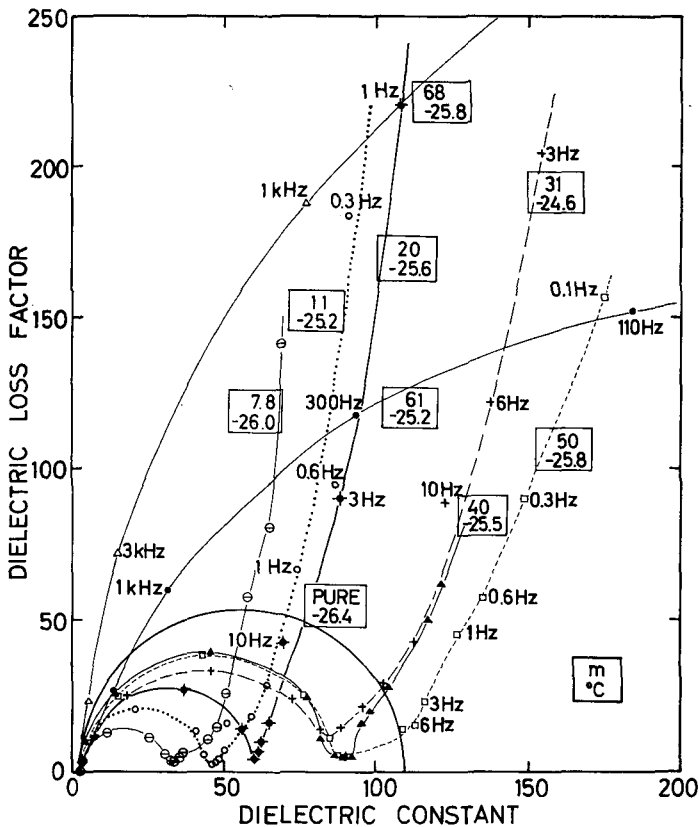


第3図 みずほコア氷の誘電損失 ( $\epsilon''$ ) の周波数特性。温度は第1図および第2図の場合と同じである

コアーの場合、 $\kappa'_0=32$ ,  $\kappa'_\infty=2.30$ , 11 m コアーの場合、 $\kappa'_0=45$ ,  $\kappa'_\infty=2.36$ , 23 m コアーの場合、 $\kappa'_0=64$ ,  $\kappa'_\infty=2.90$  である。 $\kappa'_0$  と  $\kappa'_\infty$  の値は Cole-Cole の図形を描いて求めた<sup>8)</sup>。この方法を使えば、第 1 図の  $\kappa'$  周波数特性曲線で約 10 Hz 以下に現われている電極と試料間の界面分極効果を除去することができるからである。

深さとともに  $\kappa'$  の値が増して純氷の値に近づくのは、コアー氷の密度が増すに従って、誘電分極を起す主な原因となっている氷の実質部分が増加するためである。しかし、深さが 50 m ( $\rho=0.82 \text{ g/cm}^3$ ) を越えると傾向が変わる。すなわち、第 1 図の 61 m と 68 m の曲線で示されるように、低周波側の  $\kappa'$  の値が純氷の値より数倍大きくなる。また、この図には書き込んでないが、55 m ( $\rho=0.84 \text{ g/cm}^3$ ) と 56 m ( $\rho=0.85 \text{ g/cm}^3$ ) のコアー氷の電氣的性質は特異で、たとえば低周波側の  $\kappa'$  は数千という大きな値を示した。

第 2 図の電気伝導度  $\sigma$  の周波数特性曲線で特徴的なことは、特に浅いコアー氷の場合、高周波側の値が純氷の値よりも一桁大きいにもかかわらず、低周波側の値が純氷と同程度かそれより小さい点である。同時に測定された直流伝導度  $\sigma_0$  でもこの傾向は現われたが、 $\sigma_0$  と深さとの間には明確な関係は見い出されなかった。しかし、第 2 図で明らかなように、31 m より浅いコアー氷の  $\sigma_0$  はそれより深いコアー氷の値よりも小さく、おおよそ  $-10^\circ\text{C}$  で  $10^{-8} \text{ ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$ ,



第 4 図 みずはコアー氷の Cole-Cole 図形。四角の中の数字は、深さ (m) と温度 ( $^\circ\text{C}$ ) を示す

-35°Cで $10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ のオーダーであった。

第3図は誘電損失 $\kappa''$ の周波数依存曲線であるが、コア氷の $\kappa''$ の極大は純氷のそれに比べて一様に高周波側にずれている。 $\kappa''$ が極大になる時の角周波数の逆数はその誘電分極に関する緩和時間であるから、このことは、コア氷の誘電緩和時間が純氷の緩和時間の約1/10に減少したことを意味する。50 mよりも深いコア氷の $\kappa''$ は極大を示さない。

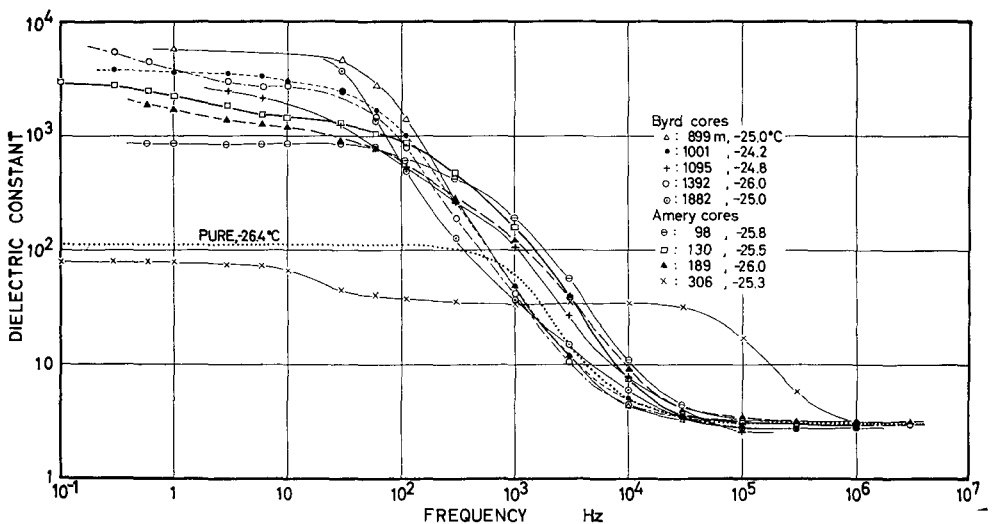
第4図は、 $\kappa'$ と $\kappa''$ を複素平面に目盛った、いわゆる Cole-Cole の図形である。50 m より浅いコア氷の図形は、深さ、すなわち密度の増加とともにその大きさが次第に増加し純氷の半円に近づく。一方、50 m より深いコア氷の図形はこれとは様子が全く異なる。

## 2. Byrd コア氷と Amery コア氷の電気的性質

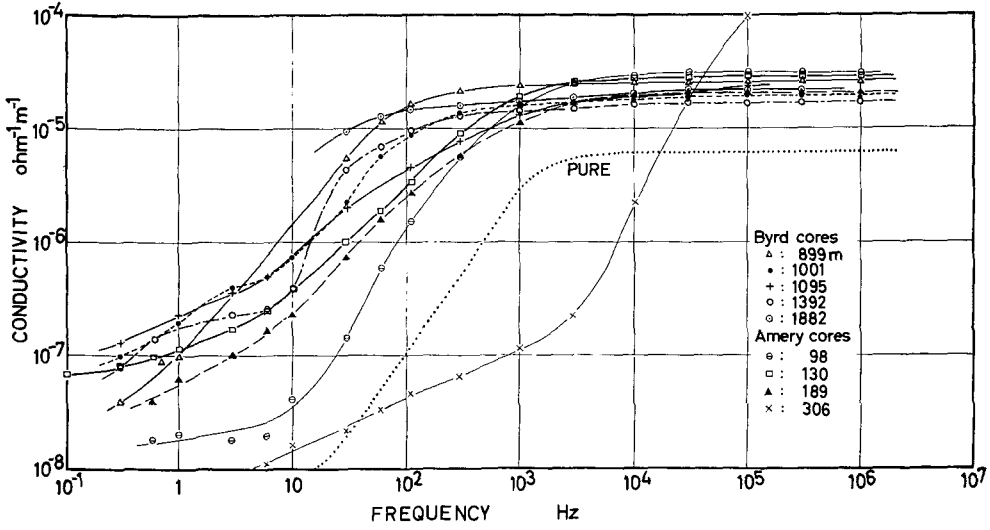
Byrd コア氷と Amery コア氷の $\kappa'$ と $\sigma$ の周波数特性を第5図と第6図に描いた。点線は常圧における純氷の値を示す。周波数特性は複雑であるが、Amery 棚氷の306 m コアを除けば、全ての試料の $\kappa'$ と $\sigma$ の値は純氷のそれよりも大きい。とくに、 $\kappa'_0$ の値は数千という大きな値を示している。これらの一般的な特性は、みずほの50 m より深いコア氷の特性と似ている。

先にも述べたように、Byrd コアと Amery コアは密度が $0.9 \text{ g/cm}^3$ 以上の全く通気性のない氷である。また、試料の内部にはかなりの力学的ひずみエネルギーが残存している。それは、試料を整形する時、氷の表面に鉋の歯を軽く接触させると、パチパチと音を立てて薄い氷片が飛び散ることがあることから察知できる。本測定は1973年から1974年にかけて行われた。したがって、Byrd コアと Amery コアがボーリングによって回収されてから少なくとも5年は経過していることになる。それにもかかわらず、コア氷内部の圧力はまだ完全には常圧に回復せず、氷全体が強い不均一なひずみ状態にあるわけである。これは氷の電気的性質やその他の性質に大きな影響を及ぼすであろう。

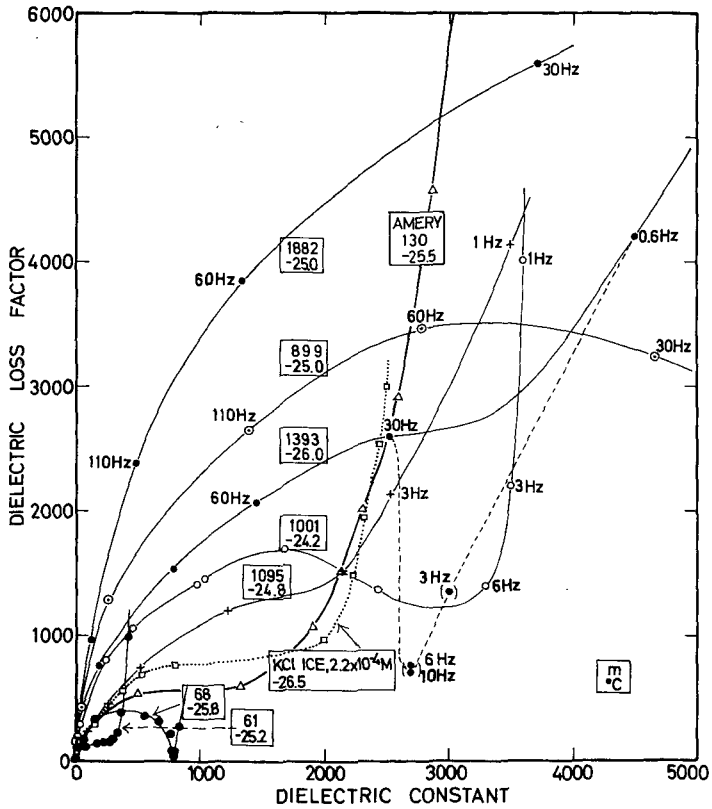
第7図には Cole-Cole の図形を描いた。ただし、Amery コアについては130 m コア



第5図 Byrd コア氷と Amery コア氷の誘電率( $\kappa'$ )の周波数特性。  
パラメーターは深さで、点線は純氷の値を示す



第6図 Byrd コア氷と Amery コア氷の電気伝導度( $\sigma$ )の周波数特性。記号は第5図と同じである



第7図 Byrd コア氷と Amery 130 m コア氷の Cole-Cole 図形。四角の中の数字は、深さ (m) と温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) を示す。みずほの 61 m と 68 m コア、および  $2.18 \times 10^{-4} \text{ M}$  の KCl を含む多結晶氷の図形も描いてある

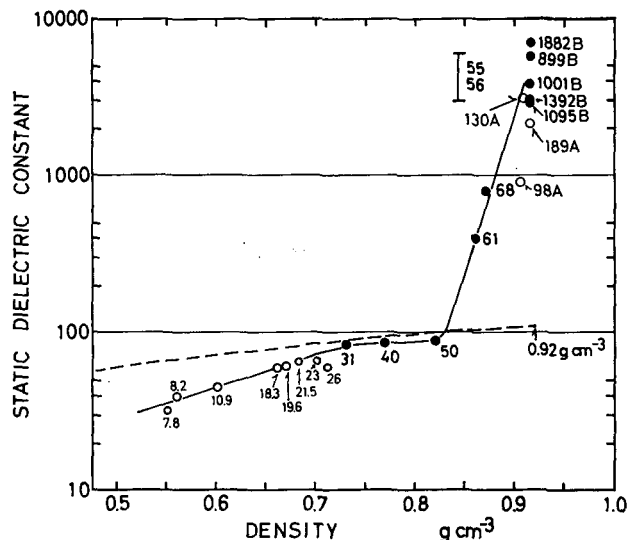
のみを描いた。なお、比較のため、みずほの 61 m コアーと 68 m コアー、および  $2.18 \times 10^{-4} M$  の KCl を含む多結晶氷<sup>9)</sup>についても併記した。この図からは、Byrd および Amery のコアー氷の  $\kappa'$  と  $\kappa''$  が、純氷に比べていかに大きい値であるか、そして、その一般的な図形が  $2.2 \times 10^{-4} M$  の KCl を含む氷の図形と似ていることが理解されるであろう。しかし、次節で詳しく述べるように、これらの大きな値は不純物効果としては説明できない。Cole-Cole 図形と深さととの間に系統的な関係はありそうに見えないが、これは上に述べた氷内部の不均一なエネルギー状態の反映と考えられる。

ところで、第 5 図に示したように Amery 棚氷の 306 m コアーの  $\kappa_0$  は純氷の値よりも小さい。試料の数が少ないのでまだ詳しい測定は行ってないが、Amery コアーはこの近辺の深さを境にして、その電気的性質が上と下でかなり異なっているようである。これは、Morgan<sup>10)</sup> の、270 m を境にして Amery 棚氷の生成の起源が違うという説と矛盾しない。しかし、なぜ  $\kappa_0$  の値が純氷の値の半分以下に減少し、しかも誘電分散が高周波側にずれたかは興味ある問題である。

Byrd コアー氷と Amery コアー氷の直流伝導度も試料ごとに値がばらつき、深さととの関係は見い出されなかった。しかし、値はおおよそ、 $-10^\circ C$  で  $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 、 $-35^\circ C$  で  $10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$  のオーダーであった。

#### IV. 考 察

前節では南極で得られたコアー氷に関する電気的測定の結果を掘削地点別に述べた。しかし、南極における氷の一般的な生成と変化の機構が降雪とその長期間にわたる圧密であること



第 8 図 静電的誘電率 ( $\kappa_0$ ) と密度との関係。図の中の数字は深さを表わす。数字の後の A と B は、それぞれ Amery コアーと Byrd コアーを示す。A と B の記号の付いていない測点はみずほコアーを示す。黒丸と白丸は、電極と試料の結合方法が、それぞれ凍着法と錫箔法であることを示す。破線は第 (2) 式で示される混合誘電体の極大値を表わす

に異論はないから、これらの異なる3地点で得られたコア氷の物理的性質の変化は共通な圧密期間の関数として同じ時間系列の中で検討できるであろう。第8図は、その一例として、静電的誘電率  $\kappa'_0$  の場合について描いたものである。ただし、圧密は、機械的な充填、圧縮、変形、焼結、再結晶などの過程を含み、かつ温度や応力などに依存する複雑な現象であるから、図の横軸には圧密期間ではなく密度を目盛った。 $\kappa'_0$  の値は、密度の小さなみずほコア氷の場合は第4図に示したような Cole-Cole 図形の実数軸との交点から求め、Byrd コア氷と Amery コア氷の場合は第5図の周波数依存曲線から求めた。

コア氷は氷と空気の二相混合物と考えることができるから、その誘電率  $\kappa'_m$  は、原理的には、純水の誘電率  $\kappa'_1$  と体積分率  $v_1$  および空気の誘電率  $\kappa'_2$  と体積分率  $v_2$  の関数として求まるはずである。これは通常、「不均一系の混合法則」と称され、構成粒子の形や大きさなどの違いによって、経験的にいろいろの形のもが使用されているが<sup>11)</sup>、それらは次の一般式にまとめることができる：

$$f(\kappa'_m) = v_1 f(\kappa'_1) + v_2 f(\kappa'_2). \quad (1)$$

$f(\kappa')$  の関数形としては、一次関数、一次分数関数、べき関数、対数関数などがよく使われるが、一番簡単なのは  $f(\kappa') = \kappa'$  および  $f(\kappa') = 1/\kappa'$  と置いた場合である。前者は  $\kappa'_m$  の極大値を、後者は極小値を与える。第8図の破線は、前者、すなわち

$$\kappa'_m = v_1 \kappa'_1 + v_2 \kappa'_2 \quad (2)$$

を計算して目盛ったものである。計算には、 $\kappa'_1 = 110$  および  $\kappa'_2 = 1$  の値を使い、 $v_1$  と  $v_2$  はコア氷の密度から求めた。

浅い所のコア氷は、密度が小さいので  $\kappa'_0$  の値も小さい。また、破線で示される極大値よりもかなり小さい。すなわち、浅いコア氷の中の氷粒子間の結合の度合は極めて小さい。密度が増すと  $\kappa'_0$  の値も次第に増加する。これは、先にも述べたように、この混合誘電体の誘電分極において主要な役割を果している氷の実質部分が増すためである。その誘電分極は氷結晶格子中の水分子双極子の配向分極に起因している<sup>3)</sup>。ここで注意すべきことは、 $\kappa'_0$  が増加すると同時に、その値がその密度における極大値(破線)に次第に近づき、密度が約  $0.73 \text{ g/cm}^3$  ではほとんど両者が一致している点である。換言すれば、構成粒子間の結合の度合は密度の増加とともに高まり、約  $0.73 \text{ g/cm}^3$  でその極大に達したわけである。極大に達する深さはその場所の温度や降雪量等の条件によって異なる。みずほコア氷の場合は約  $31 \text{ m}$  である。Gow<sup>12)</sup> は Byrd コア氷の結晶組織が  $0.72 \text{ g/cm}^3$  の近辺で、細胞状から網目状(薄片を作ると柱状の気泡で穴があいた1枚の氷板のように見える)に変化すると述べているが、これは上の結果と良く一致する。 $0.72 \text{ g/cm}^3$  は Byrd コア氷では深さ  $39 \text{ m}$  に相当する。中尾<sup>4)</sup>によれば、みずほコア氷の構成粒子の平均粒径は、深さが増すと密度が増加するにもかかわらず約  $35 \text{ m}$  までは一定値(約  $8 \text{ mm}$ )を保ち、 $35 \text{ m}$  以下で初めて増加する。 $35 \text{ m}$  より浅い所での粒子の成長が極めて緩慢であることは粒子間の接触が非常に少ないことを意味するから、これも上の結果と一致する。ところで、みずほコア氷に関する超音波測定<sup>13)</sup>によれば、密度が約  $0.65 \text{ g/cm}^3$  以下のコア氷では鉛直方向の縦波の伝播速度が水平方向のそれよりも大きい。これは、粒子間の結合が水平方

向よりも鉛直方向に良く発達していることを意味する。本測定では試料の大きさの都合で、みずほコアの電場は全て水平方向にかけられた。したがって、電場を鉛直方向にかけて測定を行なえば、ここで得た値よりもいくらか大きな誘電率が測定される可能性がある。

密度が約  $0.73 \text{ g/cm}^3$  以下のコア氷の  $\sigma_0$  の値は、直流測定および第2図の  $\sigma$  周波数依存曲線から理解されるように、純氷程度かそれ以下であった。氷の表面の直流伝導は体積伝導よりも優勢であるから<sup>14,15)</sup>、一般に雪の  $\sigma_0$  は氷の  $\sigma_0$  よりもかなり大きいはずである。したがって、上の結果からも、密度が約  $0.73 \text{ g/cm}^3$  以下のコア氷においては粒子間の結合が不完全であるという結論が導かれる。このような小さな  $\sigma_0$  は、グリーンランド氷床の40 mより浅いコア氷について Kopp<sup>16)</sup> も報告している。第2図に示されるように、密度が  $0.73 \text{ g/cm}^3$  を越えて粒子間の結合が発達すると  $\sigma_0$  の値は増加していく。

再び第8図において、密度が約  $0.82 \text{ g/cm}^3$  を越えると、 $\kappa'_0$  は急激な増加を始め、密度が氷の値  $0.92 \text{ g/cm}^3$  に近づくと数千という大きな値になる。この増加は第(2)式では説明できない。混合誘電体の誘電率  $\kappa'_m$  の極大値を示す第(2)式は、関数  $f(\kappa')$  が体積について加算的であると仮定し、かつ、混合法則が  $\kappa'_m, \kappa'_1, \kappa'_2$  の同次式になるという Wiener の比例要請を満たすとして求められたものである。したがって、密度が約  $0.82 \text{ g/cm}^3$  を越えてからの  $\kappa'_0$  の増加には、それ以下の場合のような、密度増による氷の実質部の増加と粒子間の結合の発達とは異なる、別の機構が関与していると考えなければならない。この密度領域では、第2図、第3図、第4図、第6図および第7図にも示したように、 $\sigma_0$  と  $\kappa''$  の値も急増し、Cole-Cole 図形は常圧の純氷の図形とは極めて異なったものとなる。このような大きな  $\kappa'$  と  $\kappa''$  を生じさせる可能な原因について次に考察してみよう。

コア試料の厚さを4 mm から8 mm まで変えて行った測定で、 $\kappa'$  と  $\sigma$  は厚さに対してほとんど依存性を示さなかった。したがって、測定された大きな誘電率の主な原因は、電極と試料間の単純な界面分極ではなく、コア試料内部の性質であると結論される。

南極のコア氷の中に含まれる化学不純物の量は極めて少ない。Amery の306 m コアを除けば、コア氷を融解した水の電気伝導度は  $+25^\circ\text{C}$  で  $(3\sim 6)\times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$  であるが、これは簡単な蒸溜装置で得られる‘純氷’の伝導度に匹敵する。しかし、室住と Patterson<sup>17)</sup> が報告しているように、このような清浄な雪氷中にも  $30\sim 70 \mu\text{g/kg}$  (モル濃度では  $(0.9\sim 2.0)\times 10^{-6} \text{ M}$ ) の塩素が含まれている。この濃度は微量ではあるが、塩素が氷の結晶格子に置換型に侵入すること<sup>18)</sup> を考えるならば無視できない量である。とくに、極地の氷のように圧力を受けた状態で、しかも融解点直下に極めて長時間保存された場合、内部の不純物、とくに塩素が熱力学的に最も安定な分布に到達して氷の物性を変える可能性がある。しかし、この量では測定された  $\kappa'$  や  $\kappa''$  の大きな値を説明できそうにない。塩素の効果は、別に報告したように<sup>19)</sup>、高周波伝導度が大きな値を示しその活性化エネルギーが  $5.23 \text{ kcal/mol}$  ( $22.0 \text{ kJ/mol}$ ) という純氷の半分の値になる点に現われていると考えられる。

Byrd コアを回収する際掘削孔が閉じてしまうを防ぐためにトリクロル・エチレン ( $\text{Cl-CH}_2\text{-CCl}_2$ , 商品名トリクレン, 有毒である) という液体が使われた<sup>20)</sup>。この有機溶媒は水にはほとんど溶けないとされているが、コア氷に対する影響は一応調べておく必要がある。実験室

で成長させた純粋な多結晶氷を  $-20^{\circ}\text{C}$  のトリクロル・エチレン液の中に保存し、その誘電的性質を一定期間毎に調べた。その結果によると  $\kappa'$  および  $\kappa''$  の値は極端に増加することはなく、むしろ純氷の値よりも小さくなる傾向があった。したがって、この溶媒のコア氷に対する影響は一応考慮しなくてもよさそうである。

極地の氷の最も大きな特徴は、圧力がかかった状態で雪から氷への変質が進んだ点である。前節でも述べたように、コア試料の内部には常圧に回収されてから5年経過してもまだかなりの応力が残存している。しかし、Chan たち<sup>21)</sup> の高圧実験によれば、純氷  $I_h$  の  $\epsilon_0$  と  $\sigma_0$  の値は圧力の増加とともに増加はするが、静水圧 2000 bar に高めてもそれぞれ 3% および 3 倍にしか増えない。また、Miller<sup>22)</sup> によれば、氷の圧力がある一定の解離圧以上になると、46 個の水分子が形成する 8 個の籠型構造の中にそれぞれ 1 個の気体分子を埋没した、いわゆる氷の包接化合物 (clathrate hydrate) が安定に存在できる。Byrd コアの場合、そのような包接化合物は 800 m 以深の氷の中に存在する可能性があり、これは、約 1000 m より深い所のコア氷が確かに空気を含んでいるにもかかわらず巨視的な気泡を含まず透明であることの一つの有力な原因と考えられている<sup>5)</sup>。しかし、コア氷において、この氷の包接化合物の存在は電気的性質に大きな影響は与えないであろう。なぜならば、この包接化合物は立方晶系に属するからその電気的性質が氷  $I_h$  のそれとそれほど異なるとは考えられないし、また、存在していたとしてもその量は体積にしてほんの 0.06% にすぎないからである<sup>22)</sup>。このように、単なる静水圧の増加のためにコア氷の電気的性質がそれほど変化するとは考えられない。

現在のところ、 $\kappa'$  や  $\kappa''$  の値を極端に増加させる原因としては、コア試料の内部に残存する力学的ひずみと考えるのが妥当のようである。力学的ひずみを受けた氷の中に、転位や積層欠陥、あるいは空孔や格子間分子などの結晶不完全性が多数発生していることは疑いがない。これらの格子欠陥は、氷  $I_h$  が陽子無秩序結晶<sup>3)</sup> であるために、付随的に配向およびイオン性の、氷特有の荷電点欠陥の数を増加させ、コア氷の電気的性質に大きな影響を与える。また、コア氷内部の微小亀裂あるいは結晶粒界におけるいろいろの効果も力学的応力状態と無関係ではないであろう。したがって、氷内部の応力およびひずみ状態に関する定量的な情報が、コア氷の電気的性質やその他の構造敏感量を正しく解釈するために是非必要である。しかし、そのような情報は現在のところ実験的に得ることはできない。

密度が  $0.82\text{ g/cm}^3$  以上のコア氷は非常に大きな  $\sigma_0$  を示したが、Paren<sup>23)</sup> の測定によれば、グリーンランドの Camp Century において 1050 m の深さから掘り上げられたコア氷も  $-10^{\circ}\text{C}$  で約  $2 \times 10^{-5}\text{ ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$  という大きな  $\sigma_0$  を示した。また、Hochstein<sup>24)</sup> は南極 Roosevelt 島の氷冠上での野外電気探査から、岩盤上厚さ約 350 m (氷冠の表面からは 400~750 m に相当) の氷は約  $1.3 \times 10^{-5}\text{ ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$  という高い伝導度を持つはずであると結論している。これもわれわれの測定結果と合う。しかし、ここで注意しなければならないのは、実験室と野外の結果が一致したからといって、必ずしも両者の氷が大きな伝導度を示す原因が同じであるとは断定できない点である。上に述べたように、常圧に掘り上げたコア氷の電気的性質は内部の力学的ひずみ状態を考慮して議論する必要がある、また、巨大氷塊深部には圧力増と地熱流のために液相の水が存在しうるからである。

第8図にも示したように、みずほの55 mと56 m コア氷の電気的性質は非常に特異で、それはむしろ密度が $0.9 \text{ g/cm}^3$ 以上のByrdおよびAmery コア氷に似ている。55 m付近はちょうど密度 $0.84 \text{ g/cm}^3$ に対応するが、この密度ではコア内部の空隙が全て孤立した気泡として氷の中に包含される。電気的性質の特異性はおそらくこの現象に関係があると予想され、現在、日本南極観測隊第13次隊が持ち帰ったコア氷を使って詳しい測定が進行中である。

最後にAmeryの306 m コアについて若干議論する。Amery コア氷の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ の比と融解水の電気伝導度の測定<sup>10)</sup>および化学分析<sup>25)</sup>から明らかなごとく、270 m以深は海水が凍結してできた氷と考えられる。しかし、本測定の結果によれば、その誘電率は純水の値よりも小さい。第5図に示した試料の場合、 $\epsilon_0$ の値は約35である。これは塩素が氷の結晶格子に置換型侵入したとすれば説明できるであろう<sup>9,18)</sup>。すなわち、純水における配向欠陥の形成の活性化エネルギーを $0.68 \text{ eV}$  ( $15.6 \text{ kcal/mol}$ )<sup>9)</sup>、純水の $\epsilon_0$ を110、そして $\text{H}_2\text{O}$ 分子双極子の向きには電場と平行および反平行の二方向しかないと仮定すれば、 $\epsilon_0$ の値が35の氷の中のD欠陥の濃度は $1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と計算される。質量作用の法則から、これは $8.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のL欠陥の増加に対応する。一個の塩素が $\text{HCl}$ の形で氷の結晶格子に侵入すると一個のL欠陥が生成されるから<sup>18)</sup>、 $\epsilon_0$ が110から35に減少するためには少なくとも $8.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の濃度の塩素が氷の中に入っていることになる。 $8.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ はモル濃度に直すと $1.4 \times 10^{-5} \text{ M}$ となる。一方、室住と中村<sup>25)</sup>の化学分析によれば、Ameryの306 m コアに含まれるナトリウムの濃度は $442 \mu\text{g/kg}$ 、すなわち $1.92 \times 10^{-5} \text{ M}$ である。塩素の測定は行われていないが、仮りに海水と同じ組成で含まれているとすると、その濃度は約 $2.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ となる。この値は、塩素が結晶格子に入ったとして $\epsilon_0$ の減少から求めた濃度と良く合う。これは、海水から極めてゆっくり成長し、かつ長時間融解温度近くに保存された氷の中では、不純物の分布がほとんど熱力学的平衡状態に達しており、不純物が結晶粒界のみならず結晶格子の内部にも安定に存在していることを示している。なお、Amery 棚氷の下層部の電気的性質については、別の新しい試料が届いたので、改めて詳しく報告する予定である。

## V. あとがき

南極の3地点から掘削回収されたコア氷の電気的測定の結果、いろいろの情報が得られた。密度の小さなコア氷が示す電気的性質の変化の多くは、密度の増加と氷粒子間の結合の発達で説明できる。しかし、密度が約 $0.82 \text{ g/cm}^3$ 以上のコア氷の電気的性質の解釈は簡単ではない。これは、常圧に回収されたコア氷が、巨大氷塊として存在する‘極地の氷’の物性を本当に示しているかという基本的な疑問とともに将来解決されねばならない重要な問題である。

終りに、みずほコア、Byrd コアおよびAmery コアの試料を本測定のために提供して下さった、それぞれ、第12次日本南極観測隊雪氷部門の諸氏、北海道大学工学部の東晃教授、そして北海道大学低温科学研究所の若浜五郎教授に心から感謝いたします。この研究の経費の一部には、文部省科学研究費(総合研究(A)極地氷床氷の物理的・化学的研究)が使われた。

## 文 献

- 1) Röthlisberger, H. 1967 Electrical resistivity measurements and soundings of glaciers: introductory remarks. *J. Glaciol.*, **6**, 599-606.
- 2) Evans, S. 1963 Radio techniques for the measurement of ice thickness. *Polar Record*, **11**, 406-410; 1966 Radio glaciology. *Cambridge Research*, November 1966.
- 3) フレッチャー, N. H. 1974 氷の化学物理 (前野紀一訳), 共立出版, 東京, 235 pp.
- 4) Nakawo, M. 1974 Ice fabric studies on a 75 m-long core drilled at Mizuho Camp, East Antarctica. 南極資料, **50**, 29-34.
- 5) Gow, A. J. 1971 Relaxation of ice in deep drill cores from Antarctica. *J. Geophys. Res.*, **76**, 2533-2541.
- 6) 若浜五郎 1974 南極アメリカー棚氷, ウイルクス氷丘およびフォルガー岬の深層氷の構造・組織について. 極地氷床氷の物理的・化学的研究 (昭和48年度文部省科学研究費総合研究 (A) 報告書), 99-108.
- 7) 前野紀一 1971 塩化カリウム氷の誘電分散 III. 低温科学, 物理篇, **29**, 1-10.
- 8) Cole, K. S. and Cole, R. H. 1941 Dispersion and absorption in dielectrics. *J. Chem. Phys.*, **9**, 341-351.
- 9) 前野紀一 1972 塩化カリウム氷の誘電分散 IV. 低温科学, 物理篇, **30**, 1-8.
- 10) Morgan, V. I. 1968 Oxygen isotope evidence for bottom freezing on the Amery Ice Shelf. *Nature*, **238**, 393-394.
- 11) van Beek, L. K. H. 1967 Dielectric behaviour of heterogeneous systems. *In Progress in Dielectrics* (J. B. Birks and others, ed.), London Heywood Books, London, **7**, 71-114.
- 12) Gow, A. J. 1968 Deep core studies of the accumulation and densification of snow at Byrd Station and Little America. *CRREL Res. Rep.*, **197**, 1-45.
- 13) 山田知充 1973 みずほ観測拠点から採取されたディーブコアのP波, S波の伝播速度について. 低温科学, 物理篇, **31**, 287-289; 1974 みずほ観測拠点より採集された深層ボーリングコア (深さ75 m) の構造・組織と縦波・横波の伝播速度との関係. 極地氷床氷の物理的・化学的研究 (昭和48年度文部省科学研究費総合研究 (A) 報告書), 23-27.
- 14) Jaccard, C. 1967 Electrical conductivity of the surface layer of ice. *In Physics of Snow and Ice* (H. Oura, ed.), **1**, 173-179.
- 15) Maeno, N. 1973 Measurements of surface and volume conductivities of single ice crystals. *In Physics and Chemistry of Ice* (E. Whalley and others, ed.), Royal Society of Canada, 140-143.
- 16) Kopp, M. 1962 Conductivité électrique de la neige au courant continu. *Z. angew. Math. Phys.*, **13**, 431-441.
- 17) 室佳正世・Patterson, C. C. 1970 南北両極氷雪中の塩素の中性子放射化分析. 分析化学, **19**, 1049-1056.
- 18) 前野紀一 1972 塩素を含む単結晶氷の誘電的性質. 低温科学, 物理篇, **30**, 9-21; Maeno, N. 1973 Single crystals of ice grown from KCl solution and their dielectric properties. *Can. J. Phys.*, **51**, 1045-1052.
- 19) Maeno, N. 1974 Investigations of electrical properties of deep ice cores obtained by drilling in Antarctica. 極地氷床氷の物理的・化学的研究 (昭和48年度文部省科学研究費総合研究 (A) 報告書), 45-56.
- 20) Ueda, H. T. and Garfield, D. E. 1970 Deep core drilling at Byrd Station. *Int. Ass. Sci. Hydrol.*, Pub. **86**, 53-62.
- 21) Chan, R. K., Davidson, D. W. and Whalley, E. 1965 Effect of pressure on the dielectric properties of ice I. *J. Chem. Phys.*, **43**, 2376-2383.
- 22) Miller, S. L. 1969 Clathrate hydrates of air in Antarctic ice. *Science*, **165**, 489-490.
- 23) Paren, J. G. 1973 The electrical behavior of polar glaciers. *In Physics and Chemistry of Ice* (E. Whalley and others, ed.), Royal Society of Canada, 262-267.

- 24) Hochstein, M. 1967 Electrical resistivity measurements on ice sheets. *J. Glaciol.*, **6**, 623-633.
- 25) 室住正世・中村精次 1974 極地氷床氷の化学的研究. 極地氷床氷の物理的化學的研究 (昭和48年度文部省科学研究費総合研究 (A) 報告書), 65-75.

### Summary

Electrical properties of ice cores obtained by drilling at the Mizuho Camp (West Enderby Land), Byrd Station and Amery Ice Shelf in Antarctica, were investigated as functions of frequency and temperature. Figures 1 and 2 give the frequency dependences of dielectric constant and conductivity for Mizuho cores, and Figs. 5 and 6 for Byrd and Amery cores, respectively. The results showed that the values of dielectric constant and loss factor increased with the increasing density. This was attributed to the increase in the amount of ice which plays a predominant role in the overall polarizations of the cores and to the development of bonding between the composing ice particles. The mode of ice bonding reached its maximum configuration at a density of about  $0.73 \text{ g/cm}^3$ , as shown in Fig. 8 by the static dielectric constant which, at this density, has reached the ideal maximum calculated from Eq. 2 (dashed line).

Above a density of about  $0.82 \text{ g/cm}^3$  the electrical properties were completely different from those for lighter cores; the static dielectric constant and conductivity gave extremely large values. The inspection of possible mechanisms for it, such as electrode polarization, impurity, hydrostatic pressure, formation of clathrate hydrates of air and strains remaining in the cores, showed that the mechanical strains in the cores were a most probable cause to give rise to such large values of dielectric constant and conductivity. On the other hand, the cores which were taken from the layer 306 m deep at Amery Ice Shelf showed small values of dielectric constant (Fig. 5), which was explained by the substitutional incorporation of chlorines into the crystal lattices of ice.