HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	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ールバルの環境変動
Author(s)	的場, 澄人
Degree Grantor	総合研究大学院大学
Degree Name	博士(理学)
Issue Date	1997
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20110
Type	doctoral thesis
File Information	thesis.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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ールバルの環境変動

的場澄人

博士（理学）

総合研究大学院大学

数物科学研究科

極域科学専攻

平成9年度
(1997)

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に問題となる。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ので、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こ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 年に北極圏スバー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。スバールバル諸島は、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な気候下にあり、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 $\delta^{18}O$ が数回ピークを示すことが分かった。すなわち、$\delta^{18}O$ 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 0.35m·water eq. ·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 Al·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、スバー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、NOx、SOx 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ー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、北極圏のスバー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。

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ールバルの環境変動

的場澄人

博士（理学）

総合研究大学院大学

数物科学研究科

極域科学専攻

平成9年度
(1997)

目次

はじめに 1
1.背景 1
2.目的 5
3.参考文献 6
1章：氷コア試料のコンタミネーション除去に関する研究
1.はじめに 10
1-1.コンタミネーションの原因
1-2.目的
2.実験 13
2-1.容器・試薬
2-2.分析装置
2-3.実験環境の条件
2-4.試料
3.結果と考察 15
3-1.溶液試料保存中に被るコンタミネーションの除去方法
3-2.氷コア試料に付着するコンタミネーションの除去方法
4.まとめ 18
5.参考文献 18

2章：氷コア試料中の金属元素の測定法に関する研究
1.はじめに 25
1-1.研究史
1-2.測定方法の比較と ICP-MS の優位性
1-3.目的
2.実験 28
2-1.試料
2-2.器具と試薬
2-3.実験器具の種類と洗浄法
2-4.装置実験環境
2-5.実験環境の条件
3.結果と考察 31
3-1.ネブライザーの比較
3-2.ブランクの検討
4.まとめ 33
5.参考文献 34

3章：スバールバル北東島氷帽の化学物質の堆積
1.はじめに 45

2.実験 46
2-1.試料
2-2.現場解析
2-3.一般分析用氷コア融解方法
2-4.pH、電気伝導度の現場測定
2-5.氷の固体電気伝導度測定
2-6.トリチウム測定
2-7.化学主成分測定
2-8.酸素同位体測定
2-9.微量金属元素濃度測定
2-10.データ処理
3.結果 51
3-1.表層の堆積観測
3-2.氷コア解析
4.考察 54
4-1.季節変動
4-2.氷コアの年代決定
4-3.経年変動
4-4.大気輸送
5.まとめ 59
6.参考文献 59

4章：結言 84

謝辞 87

はじめに

1.背景

近年、人間活動に起因する大気汚染は地球規模まで拡大している。例えば温室効果ガスの増加は、地表付近の温度を上昇させ地球の温暖化や砂漠化を促進させている。フロンガスは成層圏のオゾン層を壊して地表に届く紫外線の量を増やしガンを発生させるなどの様々な生態系の変化を引き起こしている。窒素酸化物や硫黄酸化物は降水を酸性化させ、森林を破壊したり農作物を減収させている。このような大気の変化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である。そして、今後の地球環境の変化を推測していくためには、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。

地球環境は、地球誕生以来、物理学的、化学的、生物学的システムによる相互作用によって絶え間なく変化し続けてきた。その変化過程を支配してきたメカニズムは多岐多様な因子によってコントロールされてきた。この地球環境の変動、突発的なイベントは、堆積・層・年輪などに記録されており、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・氷床もその中の一つである。

南極やグリーンランドの氷床は最大で3000mの厚さがあり、20万年以上にもわたり氷期－間氷期サイクルを明瞭に含む長いタイムスケールの地球環境の変動の情報を有する。また、グリーンランド氷床や北極圏の氷河は年間数十cm以上の堆積量があり、堆積速度は海底堆積物や地層などと比べてはるかに早いため、高い時間分解能での解析が可能である。つまり、極域の氷河・氷床は氷期－間氷期サイクル及び近年の地球環境の変動のメカニズムを解明する上で非常に有効な堆積物なのである。

地球環境の変動を記録した氷河・氷床を解析するために、氷河・氷床をドリルによって掘削し、連続した氷の円柱状試料（氷コア）を得る試みが行われて

きた。極域での氷床掘削による氷コアの採取は、1949～52年にノルウェー・イギリス・スウェーデンの三国共同体によって東南極大陸モードハイム氷棚で行われ、99.8mの氷コアが掘削採取された（Schytt, 1958）。グリーンランドでは1966年に最初の掘削が行われ311mの氷コアが掘削採取された（Lange et al., 1959）。1966年にはグリーンランド・キャンプセンチュリーで初めて岩盤底にまで達する1367mの深層掘削が行われ（Hansen and Langway, 1966）、その後本格的な氷床コア研究が行われてきた。

その後の掘削技術の向上により、グリーンランドではDye3（Gundestrup and Johnsen, 1985）やSummit（Dansgaard et al.,1982）、南極ではVostok（Lorius et al., 1985）などでいくつかの非常に興味深い深層掘削が行われた。また、100m～200m級の浅層掘削は、南極やグリーンランドだけでなく極域における様々な氷河・氷帽で各国によって多数行われている（Koerner, 1968; Palosuo, 1987; Zagorodnov, 1988; Fujii et al., 1990; Takahashi, 1993）。

氷コア研究の黎明期には整備されていなかった氷コア解析方法も、氷コア掘削技術の発展と呼応するように開発・発展してきた。現在では物性物理学（Shoji and Langway, 1989）、氷河学（Dansgaard and Johnsen, 1969）、地球化学（Clausen and Langway, 1989）、大気科学（Friedle et al., 1986; Stauffer et al., 1985）、生物学など様々な分野の多様なアプローチによって解析が行われている。地球化学的手法による研究は、氷コア中の含まれる化学成分や同位体比の変動から、地球の物質循環機構を明らかにする研究である。氷コア中の酸素の同位体比からは氷期ー間氷期の気温の変化が明らかにされ（Dansgaard et al., 1982）、氷コア中の固体微粒子濃度からは氷期の陸域の面積の変化が推定され（Petit et al., 1985）、化学成分の変動から季節毎の大気輸送経路の変化が推定された（Steffensen, 1988）など、分析技術の発展に伴い、様々な成分を対象とした研究がなされている。

その中で、金属元素は人間活動による大気汚染、そして氷期ー間氷期サイクル機構に重要な役割を果たすと考えられている陸域環境の情報を提供する化学成分として注目されてきた。極域の氷コア及び積雪中の金属元素の研究例を以下にあげる。

1) Murozumi らは南極とグリーンランドの積雪中の鉛の濃度を測定し、人間活動によって放出される鉛の大気汚染の経年変動を明らかにした（Murozumi et al., 1969）。この研究で極域の雪氷試料中の金属元素濃度が初めて測定された。その後、氷コアに関しても金属元素濃度の報告がなされるが（Herron et al, 1977; Boutron and Lorius, 1979）、後で述べるように、コンタミネーションの問題が困難であり、コンタミネーションの除去に成功し信頼にできるデータが報告されたのは 1980 年代からである（Boutron et al, 1994）。

2) Boutron は、南極・DomeC で掘削された氷コアから、氷期から間氷期にかけての鉛（Boutron and Patterson, 1986）、カドミウム（Boutron et al., 1993）、銅、亜鉛、アルミニウム（Batifol, 1989）の濃度変化を示した。

3) Hong はグリーンランド・Summit で掘削採取された氷コア中の鉛と（Hong et al., 1994）銅（Hong et al., 1996）の濃度を測定し、濃度の変化と有史以来の人間活動からの放出量の変化（Settle and Patterson, 1980）との関係を推定した。

4) Candelone et al.（1995）は、グリーンランド・Summit で掘削採取された氷コア中の鉛、亜鉛、カドミウム、銅の濃度から、産業革命以降の北半球の人間活動による大気汚染の変化を推定した。

5) Boutron は、南極・DomeC で掘削された氷コアから、氷期から間氷期にかけての鉛（Boutron and Patterson, 1986）、カドミウム（Boutron et al., 1993）、銅、亜鉛、アルミニウム（Batifol, 1989）の濃度変化を示した。

また、氷期ー間氷期サイクルと陸域環境の関係を明らかにするために、氷コア中の固体微粒子の金属元素に関しての研究もいくつか報告されている。

1）Petit らは南極・Vostok で掘削採取された氷コア中の固体微粒子濃度が、最新氷期の中頃までは間氷期以降と同程度の低い濃度を持続したが、最新氷期中頃から現在の 10～20 倍の濃度を示すことを明らかにし、氷期中頃から氷床の発達に伴う海面低下によって大陸棚が露出し固体微粒子の供給量が増加したことを推定した（Petit et al., 1990）。

2）Groudrich らは、南極・Vostok で掘削採取された氷コア中の粘土鉱物の化学組成とストロンチウム、ネオジウムの同位対比から、最新氷期に大量に増加した固体微粒子の供給源をパタゴニア（Groudich et al., 1988）やその大西洋側の露出した大陸棚（Grousset et al., 1990）だと推定した。

3）Delmas らは、南極・Vostok で掘削採取された氷コア中のアルミニウム、ナトリウム、カルシウムの濃度組成から、最新氷期に増加した固体微粒子の供給源を南アメリカ南部の露出した大陸棚だと推定した（Delmas and Petit, 1994）。

しかし、金属元素の研究は非常に限られており、不十分な点もおおい。

1）氷期－間氷期サイクルと陸域環境の関係に関して、オーストラリア南部やニュージーランド周辺で露出した大陸棚についての評価や、氷コア中に見られた最新氷期中頃までの低い固体微粒子濃度に関しては説明されていない（藤井理行、1995）。

2）人間活動による重金属元素の放出量の変化に関しては、極域の氷コア中の重金属元素の濃度はグリーンランド・Summit の氷コアしか測定されいない。北極域の複雑な気象条件下の大気輸送過程を考慮に入れた考察を行うためには、北極域の他の氷河の重金属元素や起源を限定できるような元素や成分のデータが必要である。

3）最新氷期の陸域の環境の変化が、海洋の生物活動に影響を与え、氷期－間氷期サイクルに影響を与えた可能性が示唆されている。最新氷期中頃の氷コア中に観測された大量のダストは、海洋の外洋域での生物活動の制限因子と考えら

れる鉄を（Martine et al., 1990）供給し、海洋植物プランクトンの活動が増大した結果、大気中の二酸化炭素が海洋に吸収され、温室効果気体である大気中の二酸化炭素濃度が減少し、地球の寒冷化が促進されたという説も唱えられている。また、南極ボストークでは最新氷期最寒期の氷コアに高い濃度のアルミニウムが観測され、陸起源物質の大気輸送量の増大が示唆されている（Deomas, 1992）。しかし、氷床コア中の鉄を測定した例はなく、また土壌中や陸上エアロゾル中の鉄は難溶性な3価で生物が利用するためには不十分であるとの指摘もあり（藤井理行, 1995）、陸域環境と海洋生物活動との結びつきを解明するためには、起源や組成などの詳細な金属元素の情報が必要である。

2.本研究の目的

氷コア中に含まれる金属元素の測定は濃度が低いこととコンタミネーションの除去が困難であることから、測定が広くなされていない。また測定できる元素も限られている。そのため、近年の人間活動による大気汚染や、氷期の陸域環境の変化などの環境変動を明らかにするためには情報量が不足している。また、測定装置の分析感度が不足しているため、測定には前濃縮操作が必要であり、そのため大量の試料が必要となることから、測定データの時間分解能も低くなる。以上の点から、金属濃度の測定には最小限の試料の量で、高感度に分析できる測定方法が求められている。また、コンタミネーションの問題が大きいが、陸域環境変動のシグナルとして重要な鉄、アルミニウムを測定できる分析法も求められている。

本研究では、氷コアの掘削時や処理時に付着するコンタミネーションの除去方法を確立することを目的としその結果と成果を1章に示し、多元素を同時に高感度で分析できるICP-MSを検出器に使った氷コア中の微量金属元素の濃度の測定方法を検討し、測定に必要な試料の量の少量化と感度の向上を目的とし

てICP-MSに試料を導入するネブライザーシステムを比較検討して決定し、実際の測定に適応させる分析技術の確立をおこない、その成果を2章に示し、第3章ではスバールバル諸島北東島で掘削された氷コア中の金属元素の濃度を測定し、人間活動による重金属の放出との関係を考察した。

3.参考文献

Batifol, F., Boutron, C. and Angelis, M (1989): Changes in copper, zinc and cadmium concentration in Antarctic ice during the past 40,000 years. *Nature*, 339, 544-546.

Bornola, J.M., Raynaud, D., Korotkevich, Y.S. and Lorius, C (1987): Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO_2. *Nature*, 329, 408-414.

Boutron, C.F. and Lorius, C. (1979): Trace metals in Antarctic snow since 1914. *Nature*, 323, 222-225.

Boutron, C.F. and Patterson, C.C.(1986): Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition. *Nature*, 323, 222-225.

Boutron, C.F., Rudniev, S.N., Bolshov, M.A., Koloshnikov, V.G., Patterson, C.C. and Barkov, N.I. (1993): Changes in cadmium concentrations in Antarctic ice and snow during the past 155,000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 117, 431-441.

Candelone, J.P., Hong, S., Pellne, C. and Boutron, C.F. (1995): Post-Industrial Revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. *J. Geophys. Res.*, 100, 16605-16616.

Clausen, H.B. and Langway, C.C.Jr. (1989): The ionic deposits in polar ice cores. The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets, eds. H. Oeschger and C.C. Langway, Jr., Chichester, John Wilcy & Sons Limited, pp225-247. (Phys., Chem. and Earth Sci. Res. Report, 8)

Dansgaad, W. and Johnsen, S.J. (1969): A flow model and time scale for the ice core from Camp Century, Greenland. *J. Glaceol.*, 8, 215-223.

Dansgaard, W., Clausen, H.B., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Johnsen, S.J., Kristinsdottir, P.M. and Reen, N. (1982): A new Greenland deep ice core. *Science*, 218, 1273-1277.

Delmas, R.J. (1992): Environmental information from ice cores. *Reviews of Geophysics*, 30, 1-21.

Delmas, R.J. and Petit, J.R. (1994): Present Antarctic aerosol composition: a memory of ice age atmospheric dust. *Geophys. Res. Lett.*, 21, 879-882.

Friedle, H., Lotscher, H., Oeschger, H., Siegenthaler, U. and Stauffer, B. (1986): Ice core record of $^{13}C/^{12}C$ ratio of atmospheric CO_2 in the past twe centuries. *Nature*, 324, 237-238.

Fujii, Y., Kmiyama, K., Kawamura, T., Kameda, T., Izumi, K., Satow, K., Enomoto, H., Nakamura, T., Hagen, J.O., Gjessing, Y. and Watanebe, O. (1990): 6000-year climate records in an ice core from the Hogetta ice dome in norhtern Spitsbergen. *Ann of Glaciol.*, 14, 85-89.

Gaudichet, A., Angelis, M.D., Lefevre, R., Petit, J.R., Korotkevitch, Y.S. and Petrov, V.N. (1988): Mineralogy of insoluble particles in the Vostok Antarctic ice core over the last climatic cycle (150kyr). *Geopys. Res. Lett.*, 15, 1471-1474.

Gundestrup, N.S. and Johnsen, S.J. (1985): A battery powered, instrumented deep ice core drill for liquid filled holes. Greenland Ice Core: Geophysics, Geochemistry and the environment., eds. C.C. Langway, Jr., H. Oeschger and W. Dansgaard, Washington , D.C., Amer. Geophys. Union, pp19-22. (Geophys. Monog. 33)

Hansen, B.L. and Lnagway, C.C., Jr. (1966): Deep core drilling in ice and core analyses at Camp Century, Greenland, 1961-1966. *Antac. J. U.S.*, Oct, 207-208.

Herron, M.M., Langway, C.C., Weiss, H.V. and Cragin, J.H. (1977): Atmospheric trace metals and sulfate in the Greenland sheet. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 915-

920.

Hong, S, Candelone, J.P., Patterson, C.C. and Boutron, C.F. (1994): Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millenia ago by Greek and Roman civilizations, *Science*, 1841-1843.

Hong, S., Candelone, J.P., Patterson, C.C. and Boutron, C.F. (1996): History of ancient copper smelting pollution during Roman and medieval times recorded in Greenland ice. *Science*, 272, 246-248.

Koerner, R.M. (1968): Fabric analysis of a core from the Meighen ice cap, northwest territories, Canada. J. Glaciol., 7, 421-430.

Lange, G.R., Langway, C.C., Jr. and Hansen, B.L. (1959): Deep core drilling in glaciers, Proc. U.S. Army Science Conf., 1959, West Point, N.Y., vol.2, pp.97-107.

Lorius, C., Jouzel, J., Ritz, C., Merlivat, L., Barkov, N.I., Korotkebich, Y.S. and Kotlyakov, V.M. (1985): A 150 000 year climatic record from Antarctic ice. *Nature*, 316, 591-596.

Martin, J.H., Gordon, R.M. and Fitzwater, S.E. (1990): Iron in Antarctic waters. *Nature*, 345, 156-158.

Murozumi, M., Chow, T.J. and Patterson, C.C. (1969): Chemical concentrations of pollutant lead aerozols, terrestrial dusts and seasalts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 33, 1247-1294.

Palosuo, E. (1987): Ice layer and superimposition of ice on the summit and slope of Vestfonna, Svalbard. *Geografiska Annaler*, 69A, 289-296.

Petit, J.R., Mounier, L., Jouzel, J., Korotkevich, Y.S., Kotlyakov, V.I. and Lorius, C. (1990): Palaeoclimatological and chronological implications of the Vostok core dust record. *Nature*, 343, 56-58.

Schytt, V., The inner structure of the ice shelf at Maudheim as shown by core drilling. Norweg-.-Br.-Swed. Antarct. Exped. 1949-1952, *Sci. Res.*, 4(Glaciol., 2), 115-151,

1958.

Settle, D.M. and Patterson, C.C. (1980): Lead in Albacore: Guide to lead pollution in Americans. Science, 207, 1167-1176.

Shoji, H. and Langway, C.C.Jr. (1989): Physical property reference horizons. The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets, eds. H. Oeschger and C.C. Langway, Jr., Chichester, John Wilcy & Sons Limited, pp161-175. (Phys., Chem. and Earth Sci. Res. Report, 8)

Stauffer, B., Fischer, G. Neftel, A. and Oeshger, H. (1985): Increase of atmospheric methane recored in antarctic ice. , 229, 1386-1388.

Steffensen, J.P. (1988): Analysisi of the seasonal variation in dust, Cl^-, NO_3^- and SO_4^{2-} in tew Central Greenland firn cores. *Ann. Glaciol.* 10, 171-177.

Takahashi, S., Kobayashi, S. and Watanabe, O. (1993): Field activities of the Japanese arctic Glasiological Expedition to western Spitsbergen in 1991 and 1992 (JAGE 1991-1992). Bulletin of Glacier Res., 11, 23-31.

Zagorodnov, V.S. (1988): Recent Soviet activities on ice core drilling and core investigations in Arctic region. Bulletin of Glacier Res., 6, 81-84.

河村公隆 (1995): 海洋の生物活動と気候変動. 氷期サイクルにおける地球環境ダイナミックスに関する研究立案、平成 6 年度科学研究費補助金研究成果報告書, 研究代表者　渡辺興亜, pp37-47.

藤井理行(1995): 陸域環境の変化と気候変動. 氷期サイクルにおける地球環境ダイナミックスに関する研究立案、平成 6 年度科学研究費補助金研究成果報告書, 研究代表者　渡辺興亜, pp29-36.

1章：氷コア試料のコンタミネーション除去に関する研究

1.はじめに

南極やグリーンランドの内陸域の降雪及び積雪に含まれている金属元素の濃度はアルミニウム、鉄などの地殻に多く含まれている元素がppbからサブppbレベル、銅、亜鉛、カドミウムなどの主に人間活動から放出される元素がpptからサブpptレベルと報告されいる（Peel, 1989）。氷コア中に含まれるpptレベルの含有濃度が低い元素や鉄やアルミニウムなどの実験環境に多く存在する元素の濃度を測定するためにコンタミネーション除去の問題を解決しなければならない。

氷コア中の金属元素の濃度を測定するときのコンタミネーションの原因は、（1）氷コア掘削時とその後のコア解析中・サンプリング中に外部からもたらされ氷コアに付着するコンタミネーション、（2）濃度測定のために氷コアを融解した後試料を保存しているときに保存容器や試薬からもたらされるコンタミネーション（3）溶液試料中の濃度を測定するための前処理操作に伴う汚染、（4）濃度分析に伴う汚染がある。

1-1.コンタミネーションの原因

1-1-1.氷コアに付着するコンタミネーション

現在氷床コアは、浅層部は機械的に刃（エレクトロメカニカルドリル）で掘削さる。深層部は掘削孔が氷の圧力によって収縮するのを防ぐために掘削孔に灯油やフロンなどの液体（液封液）を入れた状態で掘削される。この過程で、ドリルの刃や液封液によって氷コア試料の外側は著しく汚染される。また、掘削後のコアの取り出し、コアの初期解析、コア切断作業などのコア処理過程中にも氷コア試料の外側は汚染される。

1-1-2.溶液試料保存時のコンタミネーション

氷コア試料中の微量成分の濃度を分析するためには、氷コアを融解し溶液にしなければならない。それは、分析試料の均一性を得るためと、氷試料を溶液にしてから分析する方法が、現在の分析装置の感度では最良だからである。

溶液試料中の氷コア試料を融解させるときに問題になるのが、容器から溶け出してくるコンタミネーションと溶液試料を安定させるために添加する酸に含まれているコンタミネーションである。特に鉄、アルミニウム、亜鉛、マンガン、鉛などのコンタミネーションの危険性の高い元素測定するときには、容器からのコンタミネーションを防ぐために使用する器具の材質やその洗浄法、使用する試薬の純度や精製法を検討する必要がある。

1-1-3.前処理に伴うコンタミネーション

前述したように、南極やグリーンランドの内陸域の降雪及び積雪に含まれている金属元素の濃度はアルミニウム、鉄などの地殻に多く含まれている元素がppbからサブppbレベル、銅、亜鉛、カドミウムなどの主に人間活動から放出される元素がpptからサブpptレベルと報告されいる（Peel, 1989）。pptレベルの濃度を現在の分析装置で分析するためには、分析装置の感度が不足しているため前濃縮操作が必要である。極域の雪氷試料中の金属元素を測定するときにはタングステンワイヤー上に濃縮する方法（Wolff and Peel, 1988）や非沸騰蒸発濃縮法（Görlach and Boutron, 1990）で行われている。こうした前濃縮分析中には、分析に使用する器具類や分析を行う環境からのコンタミネーションの危険性がある。

1-1-4.濃度分析に伴うコンタミネーション

極域の雪氷試料中の金属元素の濃度は、1969年にMurozumi et alによって初め

て分析されて以来、同位体希釈法（Isotope Dilution Mass Spectrometry; Murozumi et al., 1969）、フレームレス原子吸光分析法（Flameless Atomic Absorption Spectrometry; Wolff and Peel, 1988）、グラファイト炉原子吸光分析法（Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry; Boutron et al., 1991）、冷原子蛍光分析法（Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrometry; Vandal et al., 1993）、レーザー励起原子蛍光分析法（Laser Excited Atomic Fluorescence Spectrometry; Apatin et al., 1989）で金属元素の濃度が測定されてきた。どのような分析機器でも溶液試料が触れる部品、器具からのコンタミネーションの危険性がある。また、殆どの分析装置は開放系で分析を行うため、分析環境からのコンタミネーションの危険性がある。

1-2.目的

コンタミネーションを除去するということは、分析目的の成分に対してコンタミネーションの濃度が問題にならない程度まで、コンタミネーションを減少させるということである。極域の雪氷試料中の銅、亜鉛、鉛の濃度は数 10ppt と低いレベルであるのに対して、これらの元素は、氷コアの掘削機や氷コアの処理に使われるバンドソーの刃からのコンタミネーションの中に極めて多く含まれる。そのため氷コア中の含有量に対して、コンタミネーションの影響は強く、影響がないほどに氷コアの外側に付着したコンタミネーションを減少させることは非常に困難である。

初めて氷コア試料外側の汚染の問題を解決したのは Ng and Patterson（1981）である。彼らはグリーンランド（Hansen and Langway, 1966）と南極（Gow et al., 1968）で深層掘削採取された氷コア中の鉛とカリウムの濃度を測定した。グリーンランドの氷コアは掘削孔にディーゼル燃料 88%とトリクロロエタン 12%の混合液を液封液として封入した状態でエレクトロメカニカルドリルで掘削され

たものであり、南極の氷コアは液封液を使わない状態で熱にる融解によって掘削するサーマルドリルで掘削されたものである。彼らは氷コア試料の内部までコンタミネーションによって汚染されると考え、液封液などで極度に汚れた氷コアの外側をアセトンと純水で洗浄した後、周りをノミで少しずつ削り落としていくという方法を行った。そして、外側から削り落としていった削り屑の中の鉛、カリウムの濃度を測定し、外側からどれだけ内側まで削り落とせばコンタミネーションがなくなるかを定量的に明らかにした。

しかし、コンタミネーションは、掘削に液封液を使用して掘削したとしても、氷コア試料の外側にのみ付着しているのであり、通気性のない氷試料の内部に入り込むことは考えられない。つまり外側から何 cm 削ればコンタミネーションが除去できると解釈することは間違っている。氷コアに付着したコンタミネーションを削り落とす処理によって、コンタミネーションの殆どは除去されるが一部分は氷の削り粕とともに氷コア試料の表面に残る。さらに削る処理を施すと、残ったコンタミネーションの一部がまた残る。氷コア中の目的成分に対してコンタミネーションの影響が無視できるまでコンタミネーションの割合が減少するまで、削り落とす処理を繰り返して除去するということを Ng は行ったのである。従って、氷コアを内部まで削り落とす必然性はなく、表面のみに着目してコンタミネーション除去を行えば良いのである。

そこで本研究では、氷コア試料に付着するコンタミネーションと溶液試料保存時に被るコンタミネーションを系統的に捉え、スバールバル北東島で掘削採取された氷コア中（渡辺興亜、1996）のアルミニウム、鉄、銅、亜鉛、鉛の濃度を分析するために適応したコンタミネーションの除去方法を検討した。

2 実験

2-1.容器・試薬

溶液試料に関するコンタミネーションの問題は分析化学や海洋化学の分野で詳しく検討されており、ppt レベルの測定に適した器具の材質やそれに合わせた洗浄方法が確立されている（Lead in Seawater Workshop, 1974; 金森、1985; 中山、1997）。最近では酸などの試薬類は、超微量分析が可能な超高純度試薬が市販されている。しかし、使用する分析機器によっては、洗浄に使う試薬によるマトリクスが妨害になることも考えられるので、氷コア試料の処理と測定に適応させた方法を検討しなければならない。

実験に使用した純水は Milli-Q システム（Millipore 社製）で精製した超純水（以下 MQW）を使用した。

試料安定のために添加した硝酸は超高純度硝酸（関東化学）を使用した。含有不純成分濃度を表 1-1 に示す。テフロン容器とガラス器具、マイクロピペット用チップ、低密度ポリエチレン瓶の加熱洗浄には有害金属測定用純度の試薬を使用した。

測定に使用した標準溶液は SPEX 社 Custom Multi-element Standard XSTC13 (Th, Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Ti, V, Zn, U 10ppm 5%硝酸溶液）を適宜、非沸騰蒸留水で希釈し、超高純度硝酸を添加し 1%硝酸溶液として調製した。

ICP－MS のキャリアガス、プラズマガスには B 級純度のアルゴンガスを使用した。

実験で使用した器具の材質の選択と洗浄方法は原則として海洋化学で行われている方法（Obata et al, 1993）で行ったが、本研究は ICP-MS を検出器に使用するため、干渉による妨害となる共存成分濃度をできる限り減少させる目的で、硝酸を使用できる範囲で酸洗浄に使用するよう以下の方法で洗浄を行った。

標準試料の保存や氷試料の融解、処理にはテフロン容器を使用した。テフロン容器の洗浄は以下の手順で行った。(1) 有機成分を除くためアセトンで表面洗

浄して MQW で濯ぐ、(2)4M 硝酸に一週間浸し、MQW で濯ぐ、(3)濃硝酸を容器内に少量加え、加熱し気化させながら洗浄した後 MQW で濯ぐ、(4)MQW を少量加え加熱し気化させながら洗浄した後 MQW で濯ぐ。

2-2.分析装置

金属元素の濃度の測定には ICP-MS（HP4500：横河アナリティカル社製）を使用した。HP4500 は質量選択部に双曲線形四重極質量分析計を使用しており、イオン化部のプラズマトーチはファッセル型を、インターフェース部のサンプリングコーンとスキマコーンにはニッケル製のものを使用した。ネブライザー（噴霧器）にはクロスフローネ型を使用した。

ICP-MS の測定条件を表 1-2 に示した。濃度の定量は絶対検量線法で行った。以上の条件下での検出限界は表 1-3 に示した通りである。検出限界はブランク溶液の信号強度の 3 倍に相当する濃度を検出限界として算出した。

2-3.実験環境の条件

器具の洗浄、試薬の調製はすべてクラス 10000 のクリーンルーム内で行った。低温室内で行う氷試料に付着したコンタミネーションの切削除去操作は、低温室に設置したクリーンベンチ内で行った。その後の洗浄及び融解処理はクラス 10000 のクリーンルーム内に設置したクリーンベンチ内で行った。

2-4.試料

氷コアに付着したコンタミネーションの除去テストに使用した模擬氷コア試料は、テフロン容器内で MQW を凍らせて調製した。

3.結果と考察

3-1.溶液試料保存中に被るコンタミネーションの除去方法

溶液試料の保存にはテフロン容器が最も清浄であり、耐酸性、耐熱性にも優れており洗浄が容易に行えるので、試料の保存にはテフロン容器が最適である。しかし、テフロン容器には静電気によって微粒子が付着しやすく、コンタミネーションの原因になるためフィールドでは使いづらい。そのため、丈夫であり親水性で静電気がおきづらいポリエチレン製容器の中でも最も不純物が少ない米国 Nalge 社製の低密度ポリエチレン容器を保存容器に使用することを検討した。金属元素の測定に最適な洗浄方法は、Obata（Obata et al、1993）によって報告されているが、本研究では 2 部において ICP-MS を検出器に使用することを目的にしているため、硫酸、硝酸等の測定の時に妨害となる試薬の使用を避け、試薬の残留が妨害とならないように以下の方法で洗浄を行った。(1)低密度ポリエチレン瓶の洗浄を 5%アルカリ性界面活性剤（Extran MA01：Merck 社製）に 24 時間以上浸し、MQW で充分濯ぐ、(2)4M 硝酸に 24 時間以上浸し、MQW で充分濯ぐ、(3)加熱した 1%硝酸を満たし 24 時間置いた後 MQW で濯ぐ、(4)加熱した MQW を満たし MQW で濯ぐ。

以上の方法で洗浄した低密度ポリエチレン瓶に 1%硝酸ブランクを入れた直後と、1 週間保存したときの各元素の濃度を測定した結果、容器からのコンタミネーションはなく、上記の方法でテフロン容器と同等の清浄さに洗浄できることが分かった。

3-2.氷コア試料に付着するコンタミネーションの除去方法

最終的に測定対象となる氷コア試料は、1995 年 5 月から 6 月にスバールバル諸島北東島ウェストフォンナ氷帽頂上（北緯 79 度 58 分、東経 21 度 02 分、標高 600m）（渡辺興亜、1996）において行われた観測で採取された 210m の氷コアである。氷コアは掘削された後、バンドソーで切断されポリエチレン袋に密

封された状態で輸送された後、ニーオルスン観測基地内の低温室（-20°C）で解析を行う直前まで保管されている。

この氷コア試料は、浅層用エレクトロメカニカルドリルで掘削されたので、液封液による表面の汚染はないが、掘削機からや掘削作業にともなうコアの取り出しなどの操作によって汚染をうけている。また掘削後は、E.C.M.測定の際に氷表面を削るのに用いられるマイクロトームの刃や、化学主成分用試料採取の際のバンドソーによって極度に金属の汚染をうけている。しかし、現場での掘削方法や掘削素材などを変更することは不可能であり、また化学主成分や酸素の安定同位体比測定用の試料採取やE.C.M.測定の際の試料処理方法や器具を金属の汚染のない方法に変更することは、作業効率を著しく悪化させるため避けたい。そのため、現在行われている作業過程で付着した氷コア試料の汚染を完全に除去するサンプリング方法を検討した。

模擬氷コア試料を低温室内でバンドソーを用いて切断して、通常のコア処理時と同様に試料の外面に汚染を付着させ、コンタミネーション除去のテストを行った。

コンタミネーション除去処理中は、両手に保温手袋とその上からポリエチレン製手袋を着用し、人体からコンタミネーションがもたらされることと体温によって試料が融解しコンタミネーションが広がることを防止した。

まず、セラミック包丁を使い、汚染している氷コア試料の外側の面を削り落とした。この操作により多くの汚染は除くことができるが、削りかすや、操作の際に手袋に付着した汚染源物質によって、完全に汚染を取り除くことはできない。

外側を削り落とした試料をポリエチレン袋に入れ密封し、以降の作業過程中に割れないようにするため、約-5℃の冷凍室に1日保管した。以降の操作は常温の実験室内に設置されたクリーンベンチ内で行われ、操作の際には防塵服とポ

リエチレン手袋を着用して行った。試料をビニル袋から硝酸で洗浄済みのポリプロピレン製の網台の上に取り出だした後、MQW で試料の周りを洗い流した。その後、試料を蓋付のテフロン容器に入れ、常温で約 50g 融解した。その後、溶解した試料を分取し、残った氷試料を別の容器に移し変えさらに 50g 溶かした。この周りを少しずつ溶かす操作を繰り返すことで、氷コア試料に付着していた汚染物質を除去した。

図 1-1 は、分取した 50g の溶解水中に含まれる汚染物質の濃度が洗浄操作を繰り返すごとにどれくらい取り除かれたかを示している。

4.まとめ

1 部では、氷コア試料に付着したバンドソーなどからのコンタミネーションを、コンタミネーションをうけた面を削り落とした後、水で洗い流し、試料を少しずつ溶かしてコンタミネーションを洗い流して除去する方法を確立し図 1-2 に示した。アルミニウムまでを含めた全てのコンタミネーションを除去するためには 4 回融解操作を行えばよいことが分かった。実際の試料の測定前には、実際の試料を使って除去実験を行い、試料中の含有濃度とコンタミネーション濃度に適した洗浄回数、洗浄量を決める必要がある。

また、溶液試料の保存容器に低密度ポリエチレン製容器を使用し、ICP-MS を用いた分析に適応させた洗浄方法を確立した。

5.参考文献

Apatin, V.M., Arkhangelskii, B.V., Bolshov, M.A., Ermolov, V.V., Koloshnikov, V.G., Kompanetz, O.N., Kuznetsov, N.I., Mikhailov, E.L., Shishkovskii, V.S. and Bouton, C.F. (1989): Automated laser excited atomic fluorescence spectorometer for determination of trace concentrations of elements. *Spectrochim. Acta*, 44B, 253-262.

Boutron, C.F., Görlach, U., Candelone, J.P., Bolshov, M.A. and Delmas, R. J. (1991): Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snow since the late 1960s. *Nature*, 353, 153-156.

Gow, A.J., Ueda, H.T. and Garfield, D.E. (1968): Antarctic ice sheet: preliminary results of first core to bed rock. *Science*, 161, 1011-1012.

Görlach, U. and Boutron, C.F. (1990): Preconcentration of lead, cadmium, copper and zinc in water at the pgg-1 level by non-boiling evaporation. *Anal. Chim. Acta*, 236, 391-398.

Hansen, B.L. and Lnagway, C.C., Jr. (1966): Deep core drilling in ice and core analyses at Camp Century, Greenland, 1961-1966. *Antac. J. U.S.*, Oct, 207-208.

Murozumi, M., Chow, T.J. and Patterson, C.C. (1969): Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and seasalts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmoshim. Acta*. 33, 1247-1294.

Ng, A. and Patterson C.C. (1981): Natural concentrations of lead in acient Arctic and Antarctic ice. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 45, 2109-2121.

Obata, H., Kratani, H. and Nakayama, E. (1993): Automated determination of iron in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection. *Anal. Chem.* 65, 1524-1528.

Peel, D.A. (1989): Trace metals and organic compounds in ice core. The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets, eds. H. Oeschger and C.C. Langway, Jr., Chichester, John Wilcy & Sons Limited, pp207-223. (Phys., Chem. and Earth Sci. Res. Report, 8)

Vandel, G.M., Fitzgerald, W.F., Boutron, C.F. and Candelone, J.P. (1993): Variations in mercury deposition to Antarctica over the past 34,000 years. *Nature*, 362, 621-623.

Wolff, E.W. and Peel, D.A. (1988): Concentrations of cadmium, copper, lead and zinc in snow from near Dye3 in south Greenland. *Ann. Gladiol.* 10, 193-197.

金森悟、坪田博行、室住正世、中村精次 (1985): 第４章４・１海洋における重金

属の分布と挙動, 海洋動態, 昭和 59 年度文部省科学研究費補助金による特定研究「海洋の動的構造」研究成果とりまとめ, pp223-263

中山英一郎 (1997):第 11 章、第 3 節、2 金属イオン. 最新の分離・精製・検出法ー原理から応用までー, 初版, 梅澤喜夫、澤田嗣郎、中村洋監修, 東京, NTS, pp946-955

藤井理行(1995): 陸域環境の変化と気候変動. 氷期サイクルにおける地球環境ダイナミックスに関する研究立案、平成 6 年度科学研究費補助金研究成果報告書, 研究代表者　渡辺興亜, pp29-36.

渡辺興亜(1996): 南北両極域氷床への各種気候・環境示標物質の堆積フラックスの復元、平成 7 年度科学研究費補助金研究成果報告書.

表1-1）超高純度硝酸（関東化学）含有不純成分濃度

項目	濃度（ppt）	項目	濃度（ppt）
Li	0.08>	Al	5.7
Na	3.6	Ge	4>
K	2.1	Sn	1>
Rb	0.05>	Pb	0.5>
Cu	1.4	Ta	0.5>
Ag	0.5>	Sb	0.5>
Au	3>	Bi	0.3>
Be	0.2>	Cr	4.5
Mg	0.9	Mo	3>
Ca	4>	W	6>
Sr	0.08>	Mn	0.5>
Ba	0.08>	Fe	9.4
Zn	3>	Co	0.3>
Cd	1>	Rh	0.3>
Eu	0.3>	Ni	2.4
Th	0.005>	Pt	3>
U	0.002>		

表1-2）ICP-MS測定条件

プラズマガス流量	16.0L/min.
プラズマ補助ガス流量	1.0L/min.
キャリアーガス流量	1.02L/min.
RFパワー	1240W
測定ポイント	1amuあたり3点
積分時間	1ポイントあたり0.5秒
測定繰り返し回数	5回

表1-3）ICP-MSの検出限界

元素	検出限界濃度(ppt)
Al	280
V	18
Cu	26
Zn	28
As	8.5
Sr	1.6
Cd	3.4
Pb	28

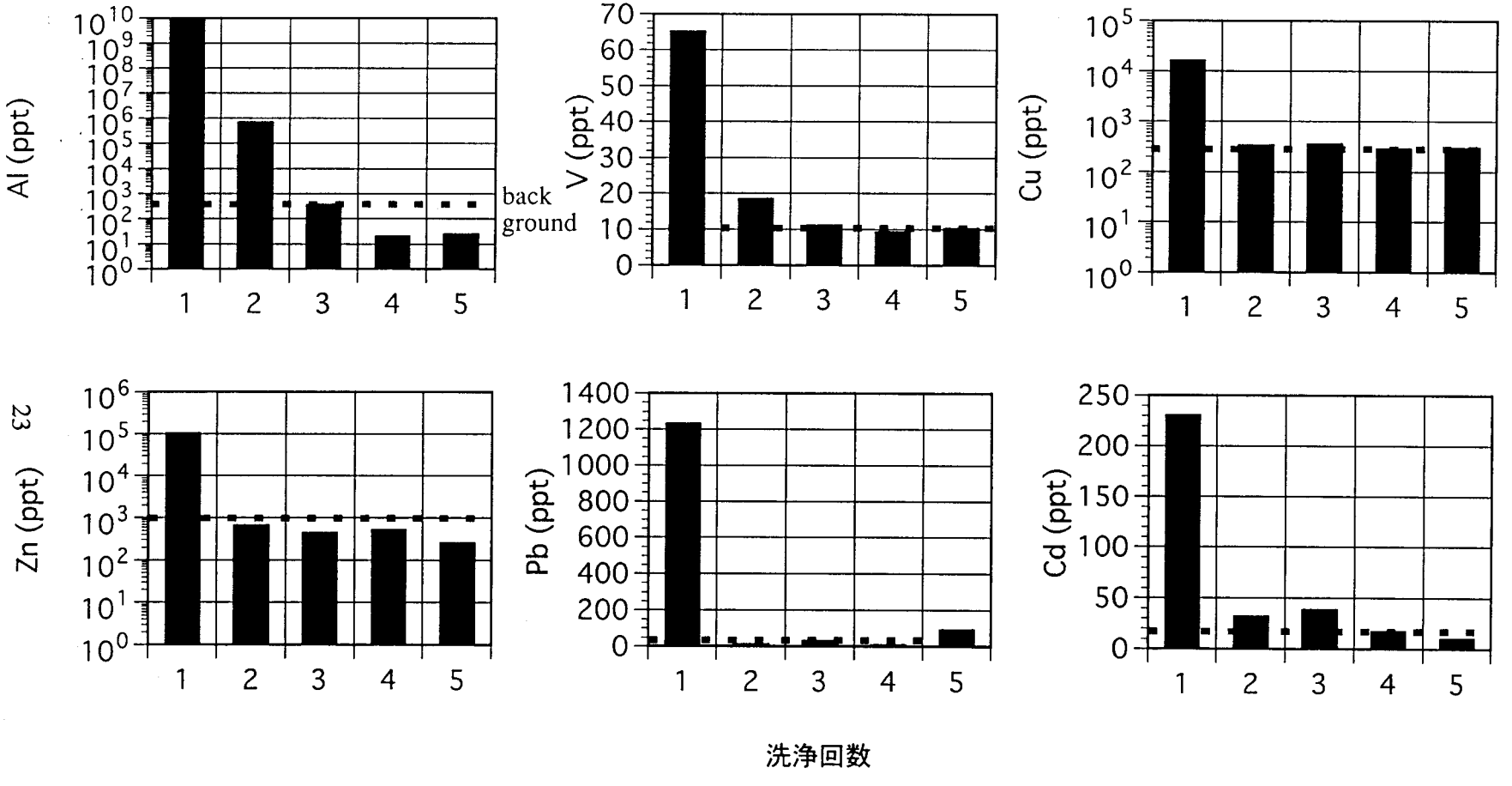

図1-1.洗浄水中の残留コンタミネーション濃度

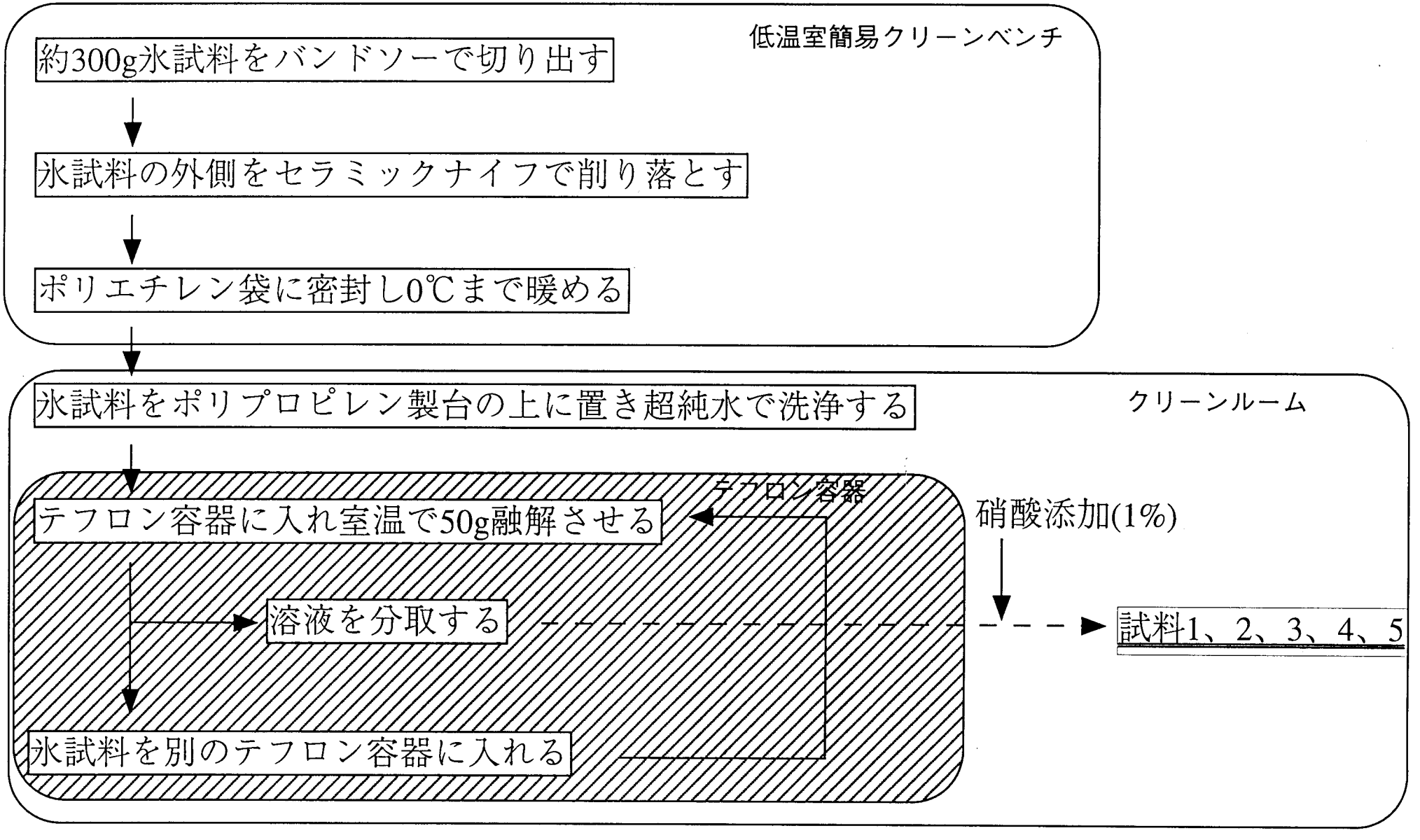

図1-2.氷試料に付着した汚染の除去方法

2章：氷コア試料中の微量金属元素の測定法に関する研究

1.はじめに

1-1.研究史

極域の雪氷試料中の金属元素濃度は1969年にMurozumiらによって初めて測定された（Murozumi et al., 1969）。彼らは鉛の濃度を19kgの積雪試料を融解し溶媒抽出と蒸発乾固で濃縮した後、同位体希釈法（Isotope Dilusion Mass Spectrometry：IDMS）で定量し、カルシウム、マグネシウム、カリウム、チタンの濃度は20～90gの試料を蒸発濃縮してIDMS法で測定した。ナトリウムは中性子放射化分析法と原子吸光検出法で測定した。この研究により極域の雪氷試料中の重金属元素の濃度はpg/gレベルであること、人間の産業活動によって放出される鉛の汚染が明らかにされた。その後、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムはイオンクロマトグラフィーで簡便に測定されるようになった。鉛や他の重金属元素は、IDMSによる測定がいくつか報告された(Herron et al., 1977; Boutron and Lorius, 1979; Landy and Peel, 1981）。しかし、これらの報告では氷コアが掘削されるときにその外面に付着するはコンタミネーションの除去が充分でないため信頼できる濃度を測定することができなかった(Boutron et al., 1994)。1981年にNgらはコンタミネーションの問題を解決し(Ng and Patterson, 1981）、グリーンランドと南極の深層掘削で得られた氷コア中の微量金属元素を定量した。彼らは、掘削孔が氷の圧力で収縮するのを防ぐために孔に入れられている液封液などで極度に汚れた氷コアの外側を、アセトンと純水で洗浄した後、周りをステンレス製のノミで少しずつ削り落としていくという方法でコンタミネーションを除去した。また、Ngは氷コアの中にコンタミネーションが入り込むと考え、外側から削り落としていった削り屑の中の金属元素（鉛、カリウム）の濃度を測定し、外側からどれだけ削り落とせばコンタミネーションがなくなるかを定量的に明らかにした。その後、南極で掘削された氷コア中の

鉛の濃度プロファイルがBoutronによって初めて報告され(Boutron and Patterson , 1986; Boutron et al., 1987) 人間活動の影響も含めた過去の地球環境変動が氷コア中の鉛のプロファイルに現れていることが分かった。その後、亜鉛(Boutron et al., 1990) 、カドミウム (Boutron et al., 1993) 、水銀 (Vandal et al., 1993) などの金属元素も測定され、グリーンランドで掘削された氷コアについても同様に測定がなされていった (Wolff and Peel, 1988; Boutron et al., 1991) 。

1-2.測定方法の比較と ICP-MS の優位性

溶液中の金属元素の測定法としては、1950 年代に報告された原子吸光法が、高感度かつ多くの元素に適応可能な分析法として 1960 年代以降に普及し、長年元素分析の主流であった。発光分析法は誘導結合プラズマ (inductivity coupled plasma, ICP) を励起源として、1980 年以降、主要な元素分析手法として多くの分野で活躍している。さらに、1970 年代末からプラズマをイオン源とする質量分析法が報告され (Gray, 1975) 、1980 年代には ICP をイオン源とした質量分析法で元素分析を行う ICP 質量分析法 (ICP Mass Spectromety, ICP-MS) が開発され (Houk, 1980; Houk et al., 1983; Gray and Date, 1983) 、今日では最も高感度な分析方法として活用されている (中原、1994 ; 柴田、1996)

極域の雪氷試料中の金属元素の濃度は、1969 年の Murozumi らの報告以降同位体希釈分析法で測定され (Murozumi et al., 1969) 、1990 年代からはグラファイト炉原子吸光法で測定されてきた (Boutron et al., 1991) 。ICP-MS を使った極域の雪氷試料中の金属元素の濃度の測定例は、分析手法の検討 (Shimamura, 1995) や積雪試料中の濃度測定 (池川、1997) はあるが、氷コア試料中の金属元素の濃度プロファイルを測定した例はほとんどない。グリーンランドと南極の現在の降雪中に含まれる金属元素の濃度は、地殻に多く含まれるアルミニウムが ppb レベル、重金属はサブ ppt からサブ ppb レベルである (Wolff and Peel, 1988; Wollf

and Peel, 1985; Candelone, 1996）。現在の分析装置は、重金属などの ppt レベルの低濃度成分を直接測定できる感度を持たず、濃度測定には前濃縮操作が必要となる。しかし、掘削採取される氷コア試料は、直径約 10cm の円柱状試料であり、その試料は様々な解析に分割使用されるため、一つの解析に使用できる試料の量は限られている。また、測定に必要な試料の量が多いということは、氷コアを深さ方向に長く採取しなければならないということである。つまり、積雪の連続堆積物である氷コアの時間分解能が低くなるということである。そのため、分析装置には、少量の試料で他元素を高感度で測定できるものを選ぶ必要がある。

表 2-1 は ICP-MS、原子吸光法、ICP 発光分光法（ICP-AES）同位体希釈分析（IDMS）の特色を比較したものである。氷コア解析には、少量の試料量で ppt レベルの多くの元素を、そして大量の試料数を測定することが要求される。そこで、各分析方法を、ppt レベルの分析感度の有無、必要な試料の量、多元素同時分析の可否、前処理操作の有無に関して比較した結果、ICP-MS で測定することが最適であると考えた。

ICP-MS を分析装置に使用した場合でも元素によっては前濃縮操作が必要となる。溶液中の金属元素の濃縮方法は、共沈法や溶媒抽出法などの化学的濃縮法、蒸発濃縮法、ネブライザーなどの導入装置によって濃縮効果を得る方法、樹脂に濃縮する方法などがある。それぞれの特徴を比較したものが表 2-2 である。濃縮法も分析法と同様に、少量の試料量で大量の試料を測定できるという観点から、各濃縮法の濃縮率、操作性、汚染の危険性について比較したところ、装置による濃縮法と樹脂に濃縮する方法が、汚染の危険性がなく、樹脂に濃縮する方法と蒸発濃縮する方法が濃縮率が高いことが分かる。しかし、樹脂による濃縮は、濃縮後の溶液の共存成分の濃度が高く妨害となるため、ICP-MS で測定する場合の前濃縮法としては適さない。

1-2.目的

本研究では、極域で採取された氷コア中の微量金属元素の濃度のICP-MSによる測定法を確立することを目的とし、そのための新しいネブライザーシステムを検討し実用化することを目的とした。

2.実験方法

2-1.試料

氷コアに付着したコンタミネーションの除去テストには、1995年5月から6月にスバールバル諸島北東島ウェストフォンナ氷帽頂上（北緯79度58分、東経21度02分、標高600m）（渡辺、1996）において行われた観測で採取された210mの氷コアを使用した。氷コアは浅層エレクトロメカニカルドリルで掘削された後、バンドソーで切断してポリエチレン袋に密封し凍結した状態で輸送され、ニーオルスン観測基地内の低温室（-20°C）で解析を行う直前まで冷凍保管されていた。

2-2.器具と試薬

器具の洗浄にはすべてMilli-Qシステム（Millipore社製）で精製した超純水（以下MQW）を使用した。標準試料の調製にはMQWを石英製非沸騰型蒸留装置で精製した超純水（以下、非沸騰蒸留水）を使用した。

試料に添加する硝酸は超高純度硝酸（関東化学）を使用した。テフロン容器とガラス器具、マイクロピペット用チップ、低密度ポリエチレン瓶の加熱洗浄には有害金属測定用純度の試薬を使用した。

測定に使用した標準溶液はSPEX社Custom Multi-element Standard XSTC13 (Th, Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb,

Rb, Se, Sr, Ti, V, Zn, U 10ppm 5%硝酸溶液）を適宜、非沸騰水で希釈し、超高純度硝酸を添加し1%硝酸溶液として調製した。

ICP－MSに使用したアルゴンガスはB級純度を、窒素ガスはA級純度のものを使用した。

2-3.実験器具の種類と洗浄法

微量金属を測定するための器具の材質の選択と洗浄方法を下に記す。

氷試料の融解、処理にはテフロン容器を使用した。テフロン容器の洗浄は以下の手順で洗浄した。(1)アセトンで洗浄したのちMQWで濯ぎ、(2)4M硝酸に一週間浸したのちMQWで濯ぎ、(3)濃硝酸を容器内に少量入れ1時間加熱し気化させながら洗浄した後MQWで濯ぎ、(4)MQWを少量入れ加熱し気化させながら洗浄したのち、非沸騰水で注いだ。

溶液試料の保存には低密度ポリエチレン瓶（Nalgen社製）を使用した。低密度ポリエチレン瓶の洗浄は以下の手順で行った。(1)5%アルカリ性界面活性剤（Extran MA01：Merck社製）に24時間以上浸しMQWで充分濯ぎ、(2)4M硝酸に24時間以上浸しMQWで充分濯ぎ、(3)加熱した1%硝酸を満たし24時間放置した後MQWで濯ぎ、(4)加熱したMQWを満たし24時間放置した後MQWで洗浄した。

マイクロピペットのチップの洗浄は5%アルカリ性界面活性剤、4M塩酸、MQW中でそれぞれ1時間加熱して行った。。

以上の方法で洗浄した器具、容器からのコンタミネーションがないことは、第1章で既に述べた。

2-4.装置

微量金属元素測定の検出器にはICP-MS（HP4500：横河アナリティカル社製）

を使用した。HP4500は質量選択部に双曲線形四重極質量分析計を使用しており、イオン化部のプラズマトーチはファッセル型を、インターフェース部のサンプリングコーンとスキマコーンにはニッケル製のものを使用した。

導入部のネブライザー（噴霧器）には同軸ネブライザー、超音波ネブライザー（U5000AT+：CETAC社製）、マイクロ・コンセントリック・ネブライザー（MCN-100：CETAC製）、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製）の4種類を使用した。

同軸ネブライザーは標準のネブライザーであり、外部のペリスタルティックポンプによって導入した試料をキャリアガスで噴霧した後、霧状の試料を冷却されたスプレーチャンバーで細かい霧のみ選別してプラズマトーチに導入する仕組みである。

超音波ネブライザーは試料を噴霧する際に1.4MHzの超音波振動を試料に与え、通常のネブライザーよりも細かく一定な粒径の霧を作りだし導入するものである。噴霧された試料は同軸ネブライザーと同様にスプレーチャンバーを通してプラズマトーチに導入する。

MCN-6000の構造を図2-1に示す。MCN-6000は全てテフロン製の部品で構成されている。原理は以下の通りである。MCN-100という高い噴霧効果を持つネブライザーで噴霧した試料をスプレーチャンバーで70℃に加熱し、脱溶媒部に送られさらに160℃に加熱する。ここで溶媒や試料に含まれる酸などの揮発成分は気化しテフロン膜を通して、試料と逆向きに流れるスイープガスによって除去される。溶媒が除かれてドライエアロゾルになった試料は、窒素ガスと混合されICP-MSのプラズマトーチに導入される。この脱溶媒作用によってクローズ系でのオンライン濃縮効果を得ることができ、また溶媒を除去することで、試料マトリックスを除去し測定時の妨害を減らすことができることが実験室レベルでは確認されている（CETAC Technologies INC., 1997）。

2-5.実験環境の条件

器具の洗浄、試薬の調製はすべてクラス-1000 のクリーンルーム内で行った。氷試料の融解、処理はクラス 10000 のクリーンルーム内に設置したクリーンベンチ内で行った。

3.結果と考察

3-1. 測定条件の検討

3-1-1.ネブライザーの比較

極域で得られる雪氷試料中に含まれる微量金属元素の濃度は極めて低く、また、得られる試料の量も限られているため、感度が高く、試料消費量の少ないネブライザーシステムを比較検討した。

比較したネブライザーは、同軸ネブライザー、超音波ネブライザー、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）の 4 種類である。

測定時の ICP-MS の測定条件を表 2-3 に示す。図 2-2 には各ネブライザーを使用して計測開始から 40 秒から 100 秒まで 100ppb の標準試料を導入し、0.1 秒間隔で連続的に鉛 208 を測定したときの信号強度の時間変化を示した。試料の前後にはブランク試料（1%硝酸）を導入し、ブランクと試料の相対イオンカウント数の積分値を図中に表した。この結果と試料消費量を表 2-4 にまとめた。

この結果、超音波ネブライザー、MCN-6000、MCN-100、同軸ネブライザーの順で感度が高いことが分かった。本研究では少ない試料の量で測定を可能にすることが必要であるので、超音波ネブライザーとほぼ同等の感度を有し、極少量の試料で測定が可能な MCN-6000 を測定に使用することにした。MCN-6000 の測定条件を表 2-5 に示す。

3-2.ブランクの検討

今回使用したICP-MSの質量分析部には、広い質量範囲が高速で操作でき取り扱いの容易な四重極型の質量分析装置が用いられている。しかし、四重極型質量分析装置は分解能が低いため、同じ質量対電荷比（m/z）を持つ原子や分子イオンを分離することができず、重なり合って干渉する場合が少なからずある。干渉の原因はアルゴンプラズマ、溶媒、酸、共存元素に起因する元素や分子種のイオンである。特にm/zが80以下の領域には多数の分子種イオンが存在するため、ピークの重なり合いによる正の誤差や、バックグラウンドの上昇による検出限界の悪化がみられ、四重極型の装置の特徴的な欠点となっている。

極域の雪氷試料は共存元素が少ないためマトリクス効果やマススペクトルの干渉による妨害が少なく、ICP-MSでの分析には適した試料である。しかし、前述のように微量金属元素の多くはpptレベルの濃度であり、かつ人間活動による大気汚染に関連のある元素の多くは遷移元素であり、その質量数は80以下のものが多い。（例えば鉄（56,57,58）、銅（63,65）、亜鉛（64,66））そのため上に述べたような分子種イオンのスペクトルによる干渉の妨害の影響が大きく検出限界が悪化するので、実試料の測定に適応させるのが難しいのである。

さらに、MCN-6000は試料の酸化物の生成を押さえるために脱溶媒した後に、キャリアガスと試料の混合気体に窒素を加えている。通常のネブライザーを使用した場合はキャリアーガスはアルゴンのみであり窒素原子は試料中に添加されている硝酸に含まれるのみであり問題にはならないのだが、MCN-6000を使うときには多量の窒素ガスがプラズマトーチに導入されるため、通常の測定では妨害にならないような、窒素原子を含むイオン分子が生成し、それによる干渉が妨害となる可能性がある。

1%硝酸溶液の測定マススペクトルを図2-3に示す。アルゴンガスやマトリクスによる強度なスペクトルがある質量数［（amu）14(N)、16(O)、17(OH)、18(H_2O)、

19(H_2O_2)、32(O_2)、36(^{36}Ar)、38(^{38}Ar)、40(^{40}Ar)、41(ArH)] は測定質量数から除いてある。1amu あたり±0.5amu の範囲で 6 ポイントずつ、1 ポイントあたり 0.01 秒積分時間で測定した。窒素ガスによる干渉は、質量数 28 に窒素の重合体が、質量数 56 にアルゴンと窒素の重合体イオンの信号として検出されているが、他の元素に干渉していないため特に問題とはならなかった。

次に Al、V、 Mn、Fe、Cu、Zn、Sr、Ag、Cd、Pb に相当する質量数 27、51、54、57、58、63、66、68、88、107、114、208 の 1%硝酸溶液と 50ppt 標準試料のマススペクトルを図 2-4、2-5 に示した。1amu あたり±0.05amu の範囲で 3 ポイントずつ、1 ポイントあたり 0.10 秒積分時間で測定した。亜鉛に相当する質量数 68 に強い信号が検出された。これは窒素の重合体にアルゴン元素が重合したイオン（NNAr）の信号と考えられるが、亜鉛は質量数 66 で測定できるので問題ない。他の元素に関しては干渉による妨害がなく測定可能であった。

MCN6000・ICP－MS 装置の検出限界は表 2-6 のようだった。検出限界はブランク試料（1%硝酸、非沸騰水溶液）で検出される信号強度の 3 倍に相当する濃度を検出限界とした。

4.まとめ

ICP-MS のネブライザーシステムに脱溶媒膜付マイクロコンセントリックネブライザーを使用することで、数 mL の試料量で 10 数元素を同時に ppt レベルで測定することが可能となった。また、このネブライザーの使用によりプラズマ成分の酸化が抑制でき、それによってアルゴン酸化物による鉄マススペクトルの妨害が減少して、鉄の分析感度が数十倍向上し、他の元素と同時に測定ができるようになった。このことは氷コアを ICP-MS で測定するときの欠点であった、試料の量が大量に必要な点、鉄の分析感度が低い点を解消した。これにより氷コア試料中の測定方法が確立された。

5.参考文献

Boutron, C.F. and Lorius, C. (1979): Trace metals in Antarctic snows since 1914. *Nature*, 323, 222-225.

Boutron, C.F. and Patterson, C.C.(1986): Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition. Nature, 323, 222-225.

Boutron, C.F., Patterson, C.C., Petrov, V.N. and Barkov, N.I. (1987): Preliminary data on changes of lead concentrations in Antarctic ice from 155,000 to 26,000 years BP. *Atmos. Environ.*, 21, 1197-1202.

Boutron, C.F., Patterson , C.C. and Barkov, N.I. (1990): The occurrence of zinc in Antarctic ancient ice and recent snow. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 101, 248-259.

Boutron, C.F., Görlach, U., Candelone, J.P., Bolshov, M.A. and Delmas, R. J. (1991): Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snow since the late 1960s. *Nature*, 353, 153-156.

Boutron, C.F., Rudniev, S.N., Bolshov, M.A., Koloshnikov, V.G., Patterson, C.C. and Barkov, N.I. (1993): Changes in cadmium concentrations in Antarctic ice and snow during the past 155,000 years. Earth Planet. Sci. Lett., 117, 431-441.

Boutron, C.F., Candelone, J.P. and Hong, S. (1994): Past and recent changes in the large-scale tropospheric cycles of lead and other heavy metals as documented in Antarctic and Greenland snow and ice: A review. Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 3217-3225.

Candelone, J.P., Jaffrezo, J.L., Hong, S., Davidson, C.I. and Boutron, C.F. (1996): Seasonal variations in heavy metals concentrations in present day Greenland snow. *The Sci. of the Total Eviron.*, 193, 101-110.

Gray, A.L. (1975): Mann-spectrometric analysis of solutions using an atmospheric

pressure ion source. Analyst, 100, 289-299.

Gray, A.L. and Date, A.R. (1983): Inductively coupeld plasma source mass spectrometry using comtinuum flow ion extraction. *Analyst,* 180, 1033-1050.

Herron, M.M., Langway, C.C., Weiss, H.V. and Cragin, J.H. (1977): Atmospheric trace metals and sulfate in the Greenland sheet. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 915-920.

Houk, R.S., Fassel, V.A., Flesch, G.D., Svec, H.J., Gray, A.L. and Taylor, C.E. (1980): Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Anal. Chem.*, 52, 2283-2289.

Houk, R.S., Montaser, A. and Fassel, V.A. (1983): Mass spectra and ionization temperatures in an argon-nitrogen inductively coupled plasma. *Appl. Spectrosc.*, 37, 425-428.

Landy M.P. and Peel, D.A. (1981): Short term fluctuations in heavy metal concentrations in Antarctic snow. *Nature*, 291, 144-146.

Murozumi, M., Chow, T.J. and Patterson, C.C. (1969): Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and seasalts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmoshim. Acta.* 33, 1247-1294.

Ng, A. and Patterson C.C. (1981): Natural concentrations of lead in acient Arctic and Antarctic ice. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 45, 2109-2121.

Obata, H., Karatani, H. and Nakayama, E. (1993): Automated determination of iron in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection. *Anal. Chem.* 65, 1524-1528.

Shimamura, T., Iwashita, M., Takaku, Y., Akabane, I., Tsumura, A. and Yamasaki, S. (1995): Determination of the trace elements in a Mizuho ice core sample by a combination of conventional and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol*, 9, 33-345.

Vandel, G.M., Fitzgerald, W.F., Boutron, C.F. and Candelone, J.P. (1993): Variations

in mercury deposition to Antarctica over the past 34,000 years. *Nature*, 362, 621-623.

Wolff, E.W. and Peel, D.A. (1985): The record of glabal pollution in polar snow and ice. *Nature*, 313, 535-540.

Wolff, E.W. and Peel, D.A. (1988): Concentrations of cadmium, copper, lead and zinc in snow from near Dye3 in south Greenland. *Ann. Gladiol.* 10, 193-197.

池川雅哉、木村美恵子、本多和人、巻田和男、本山秀明、藤井理行、糸川嘉則 (1997): 南極雪中の微量元素. *Biomed. Res. Trace Elements.* 8, 29-35.

柴田康行 (1996): 衛生化学領域における分析技術の最近のシンポシリーズ III、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、ICP 質量分析法とその応用, 衛生化学, 42, 385-401.

中原武利 (1994): 1 章序論、1.4 プラズマイオン源質量分析の歴史. プラズマイオン源質量分析, 河口広司・中原武利編, 東京, 学会出版センター, pp9-10. （日本分光学会　測定法シリーズ 28）

渡辺興亜(1996): 南北両極域氷床への各種気候・環境示標物質の堆積フラックスの復元、平成 7 年度科学研究費補助金研究成果報告書.

表2-1）分析方法の比較

	感度	試料量	多元素同時	前処理の簡便さ
ICP-MS	ppt	少	可能	簡便
ICP-AES	ppb	やや多	可能	簡便
GFAAS	sub-ppb	少	不可能	やや複雑
IDMS	ppt	多	不可能	複雑

表2-2）濃縮方法の比較

	濃縮率	操作性	汚染の危険性	濃縮後のマトリクス
ネブライザー	やや高い	簡便	低い	低い
化学的	低い	複雑	高い	低い
蒸発濃縮	高い	複雑	高い	高い
樹脂カラム	高い	簡便	低い	高い

表2-3）ICP-MS測定条件	
プラズマガス流量	16.0L/min.
プラズマ補助ガス流量	1.0L/min.
キャリアーガス流量	1.0L/min.
RFパワー	1210W

表2-4）ネブライザーの種類による信号強度と試料消費量		
ネブライザーの種類	試料消費量（mL/min.）	イオン強度(counts)
同軸ネブライザー	1	9600
超音波ネブライザー	20-30	95000
MCN-6000	0.01	71000

表2-5）MCN-6000測定条件	
スプレーチャンバー濃度	70℃
脱溶媒濃度	160℃
スウィープガス流量	2.00-2.20L/min
窒素ガス流量	11-12mL/min

表2-6）MCN-6000・ICP-MS装置の検出限界

元素	Al	V	Fe	Cu	Zn	Sr	Ag	Cd	Pb
濃度（pg/g）	260	15.8	290	6.1	24.7	10	27.4	30.9	15.7

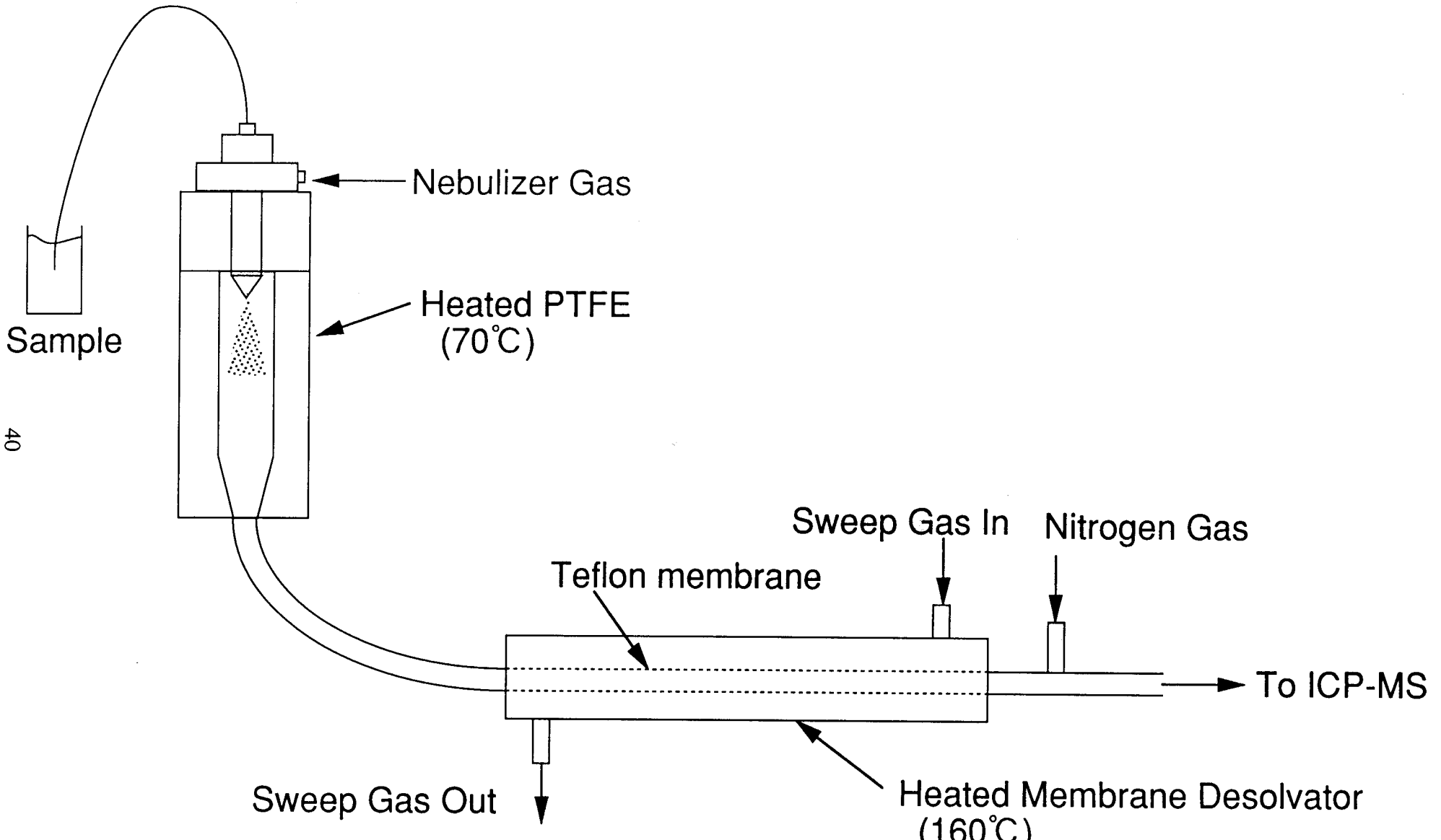

図2-1.MCN-6000の構造

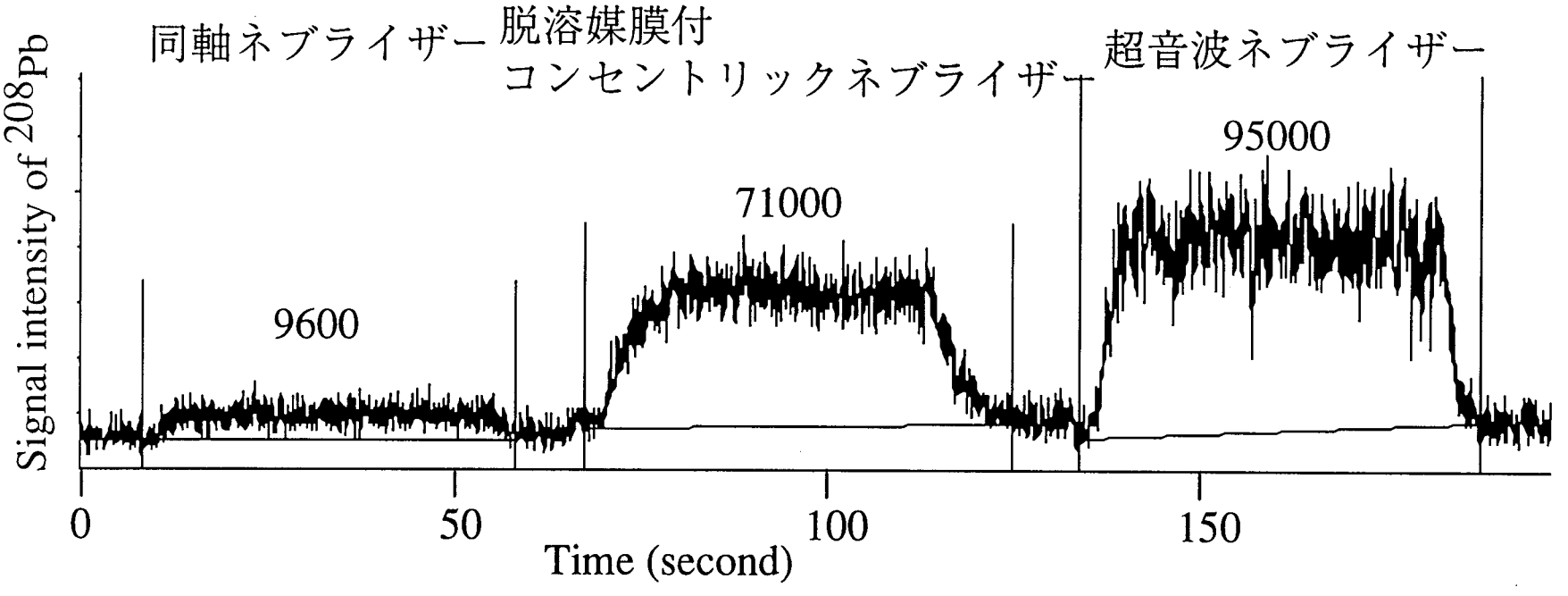

図2-2.ネブライザーによる信号強度の比較

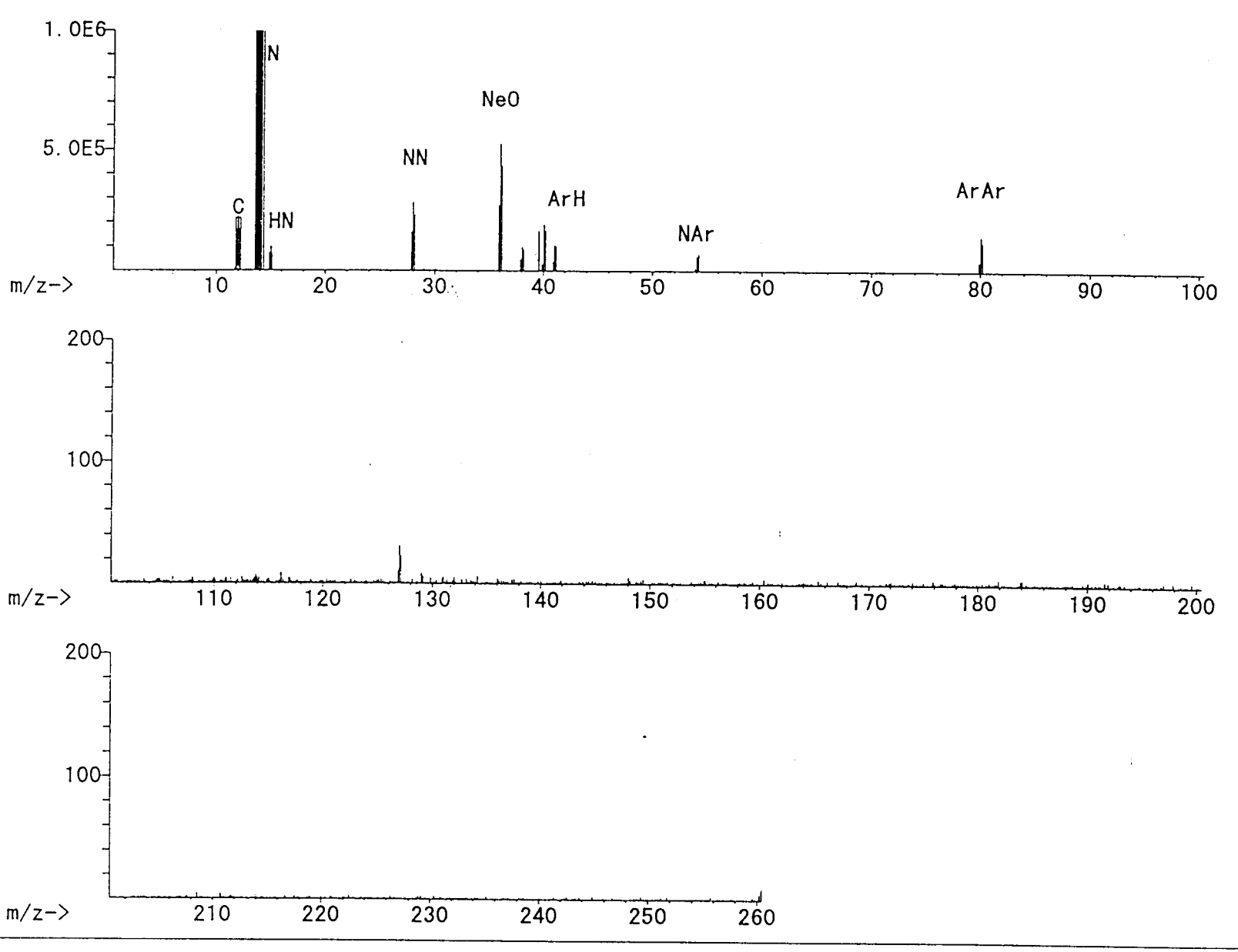

図 2-3. 1%硝酸ブランクのマススペクトル
（全質量数スキャン）

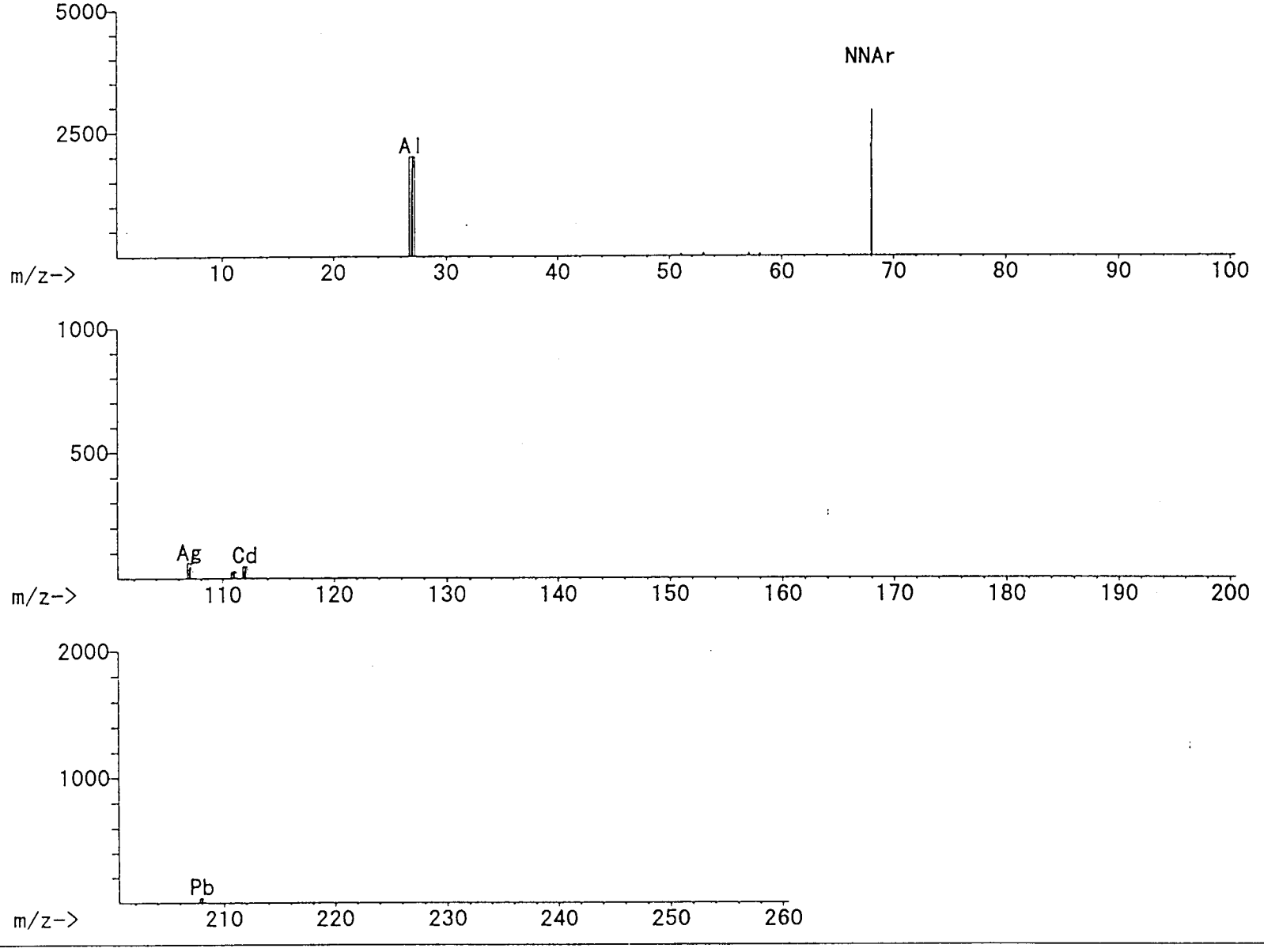

図 2-4. 1%硝酸ブランクのマススペクトル
(主要金属のみ)

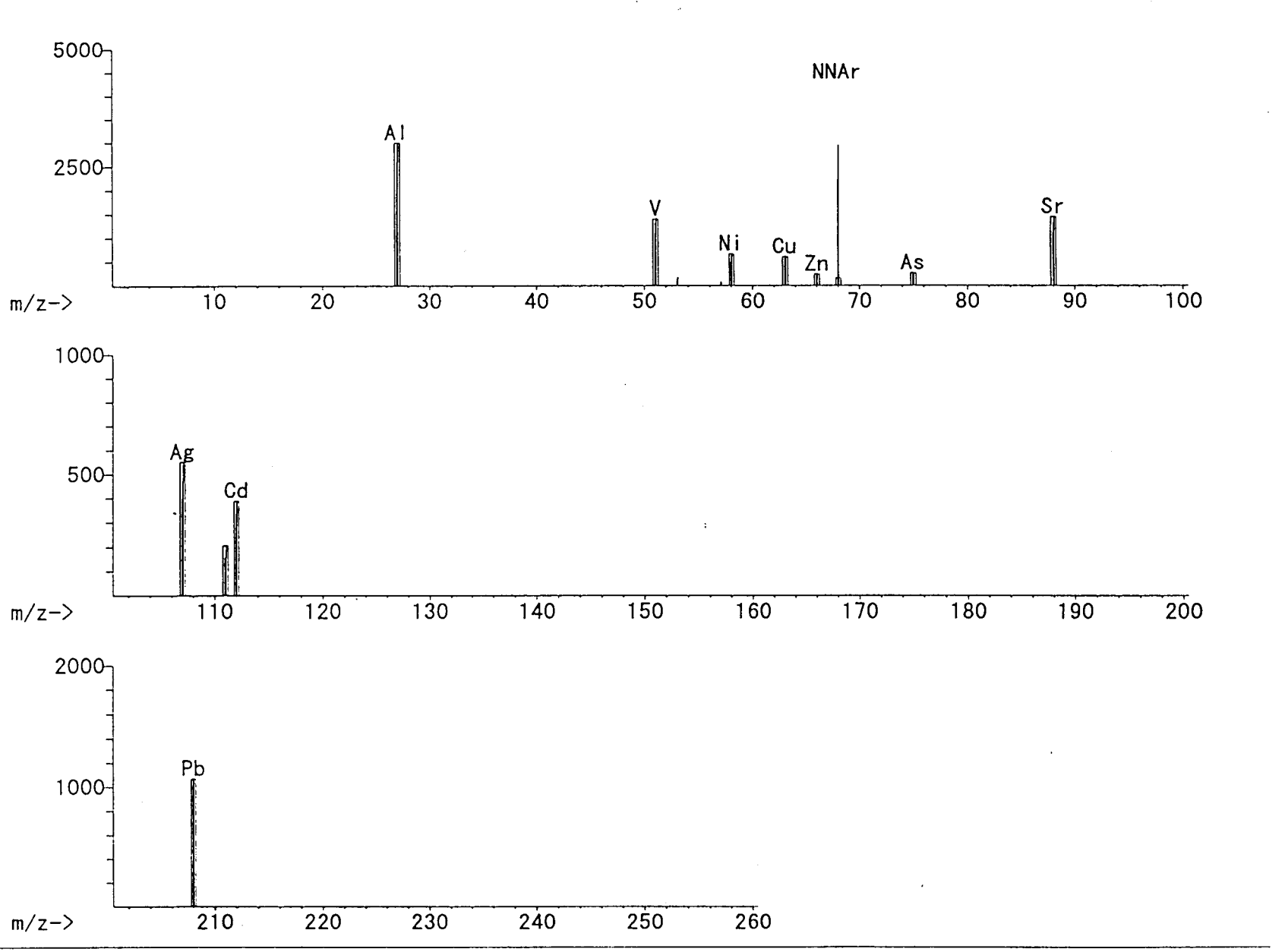

図 2-5. 100ppt 混合標準溶液のマススペクトル
（主要金属のみ）

3部：スバールバル・ウェストフォンナ氷帽中の環境変動に関する研究

1.はじめに

極域は熱源との間の大気大循環の収束域にあたり、地球上で発生した諸物質が輸送・沈積するため、地球環境の変動観測にとって最適な場である。近年にはグリーンランドや南極の氷床を掘削し採取した雪氷コアから過去の地球環境を復元しそのメカニズムを解明しようとする研究が行われている。しかし、北極雪氷圏はその大陸・海洋分布を反映して気候システムが複雑であるため、過去の環境の復元、北半球雪氷圏の形成機構を解明するためには広域での観測データを系統的に集め、解析することが必要であり、グリーンランド以外にも北極カナダやロシアなどでいくつかの観測が行われている。スバールバル諸島はグリーンランドの近くに位置しながら、その上に極前線がありグリーンランドとは異なる気象条件下にあると考えられ、これまでもいくつかの研究が行われてきた。

スバールバル諸島での氷河の研究は、過去80年間の氷河質量収支と降水量、気温の関係を詳細に研究したHargenら（Hargen et al.、1993）に代表されるように氷河の質量収支に絡めた研究が多く成されてきた。氷コア中の含有成分を取り扱った研究はFujii（Fujii et al.、1990）、Azuma（Azuma et al.、1993）、五十嵐（五十嵐、1995）などがある。Fujiiはスピッツベルゲン島ヘークヘッタ氷帽において85m深の氷コアを採取し、その融解させた溶液試料の電気伝導度、pHの測定から過去におきた火山噴火の歴史や、近年の大気の酸性化を復元した。Azumaはスピッツベルゲン島北西部のブレッガー氷河の涵養域、消耗域で夏季と冬季の積雪表層の採取をし、その融解サンプルの化学成分分析を行い、夏季の融雪期の化学成分の流出を明らかにした。五十嵐はスピッツベルゲン島オスゴルド氷河で採取された氷コア中の化学成分プロファイルから、融雪水による化学成分の移動モデルを提唱した。

3部ではスバールバル諸島の中でも比較的寒冷であり融雪水による成分移動が少ないと考えられる北東島ウェストフォンナ氷帽で掘削を行い、採取された氷コアに含まれる化学成分や1部・2部で確立した測定法で金属成分を測定し、そのプロファイルから北東島氷帽の環境変動を考察した。

2.実験

2-1.試料

1995年5月から6月にスバールバル諸島北東島ウェストフォンナ氷帽頂上(北緯79度58分、東経21度02分、標高600m)（渡辺、1996）おいて氷河掘削を主とした観測を行った。（図3-1,3-2）この観測で浅層エレクトロメカニカルドリルで氷帽掘削を行い表層から210m深までの連続した氷コア試料を得た。採取した氷コア試料は次項に示す項目について解析を行った後、スピッツベルゲン島北部ニーオルスンにある観測基地内の低温室で保管し、その後適宜解析を行った。また、ドリル孔近傍において2.2m深の積雪断面観測を行い試料採取を行った。

2-2.現場観測

2-2-1.氷コアの現場解析

氷コアは掘削採取された後、掘削点近傍に設置された解析室でコア長測定、バルク密度測定、目視層位記載、雪の粒径測定、気泡径測定、気泡形状観察を行った。解析の後、氷コアはポリエチレン袋に密閉し、輸送時まで雪中で冷凍保存した。

2-2-2.積雪断面観測

積雪断面観測では目視層位記載、密度測定、粒度測定と5cm間隔での試料採

取を行った。試料はポリエチレン袋に採取し、袋を二重にして湯煎によって融解したのち、洗浄済みのポリプロピレン瓶にいれて冷凍保存した。

2-3.一般分析用氷コア融解方法

氷コア試料をバンドソーで鉛直方向に二等分し、そのうちの一つを鉛直方向の長さが10～15cmになるように水平方向に切断した後、ポリプロピレン製の融解用容器にいれ、電子レンジで少量融解させてから捨てることで、掘削時やバンドソー切断時にコアの外面に付着した汚染を除去した後、電子レンジで完全に融解させて溶液試料を調製した。溶液試料はポリプロピレン瓶にいれて保存した。この溶液試料は化学主成分濃度、酸素同位対比、トリチウム濃度、pH、電気伝導度の測定に使用した。氷コアの融解及び溶液試料の保存に使用した器具、容器はすべてMQW（Millipore、18MΩ）中で超音波洗浄したもの使用した。鉛直方向に切断した氷コア試料の残りは観測終了時までポリエチレン袋に入れ雪中で保存し、観測終了後ニーオルスン観測基地低温室にて冷凍保存した。

2-4.pH、電気伝導度の現場測定

現場で調製した溶液試料の一部を使い、電気伝導度とpHを測定した。電気伝導度の測定には電気伝導度計（カスタニーES-12：堀場社製）を使用した。電気伝導度計の計器再現性は±0.5%F.S.である。pHの測定にはpHメータ（カスタニーD13：堀場社製）を使用した。pHメータの精度は±0.01pHである。

2-5.氷の固体電気伝導度測定

氷の固体電気伝導度（ECM; Electorical Cnductivity Method）はニーオルスン観測基地内に設置された低温室内（-20℃）で測定した。化学主成分分析用の試料を採取した際に鉛直方向に切断して残った氷コア試料の表面をマイクロトームで

削って現れた新鮮な面に 1cm 幅で電極をあて 1000V の電圧をかけたときの電流値を ECM 強度ととして測定した。検出した電流値は XY プロッターで記録紙に記したのち、デジタイザーで 1mm 間隔で取り込み直して数値化した。

2-6.トリチウム測定

溶液試料中のトリチウム濃度の測定は新潟大学において、液体シンチレーションカウンター（LSC-LB1：Aloka 社製）で測定した。

2-7.化学主成分測定

溶液試料中の化学主成分（陽イオンはナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムイオン、陰イオンは塩化物、硝酸、硫酸の各イオン）はイオンクロマトグラフィーシステム（DX500：Dionex 社製）で測定した。

陽イオンの測定条件を表 3-1 に示す。

分離カラム IonPac CS-14 とガードカラム IonPac CG-14 は Dionex 社製のカラムでビニルベンゼン系ポリマーにカルボン酸を修飾した粒径 8μm の樹脂を 4×250mm のカラムに充填したもので交換容量は 1.3meq/column である。電気伝導度検出器は CD20（Dionex 社製）を使用し、セル長は 6mm、セル容量は 7.5μL である。

陰イオンの測定条件を表 3-2 に示す。

分離カラム IonPac AS-11 とガードカラム IonPac AG-12 は Dionex 社製のカラムでビニルベンゼン系ポリマーに 4 級アルカノールアミン基を修飾した粒径 13μm の樹脂を 4×250mm のカラムに充填したもので交換容量は 45μeq/column である。電気伝導度検出器は CD20（Dionex 社製）を使用し、セル長は 6mm、セル容量は 7.5μL である。

測定に使用した溶離液、サプレッサー再生液、標準試料の調製に使用した純

水はすべてMQWを使った。測定に使用した容器、器具類は陽イオン用は1N塩酸で洗浄してから、陰イオン用はMQWで洗浄した後、さらにMQW中で超音波洗浄したものを使用した。

2-8.酸素同位体組成測定

溶液試料の酸素同位体組成は質量分析計（Delta E：Finnigan mat製）で行った。

2-9.微量金属元素濃度測定

2-9-1.器具と容器の種類と洗浄法

溶液試料の保存には低密度ポリエチレン瓶（Nalgen社製）を使用した。瓶は5%ExtranMA（Merck社製）、4M硝酸にそれぞれ24時間浸した後、加熱した1%硝酸、加熱したMQWでそれぞれ洗浄してから使用した。

氷試料の融解にはテフロン製の容器使用した。テフロン容器は表面をアセトンで洗浄した後、4M硝酸中に1週間浸しMQWで洗浄した後、少量の濃硝酸加え1時間加熱した後、MQWで注ぎ、MQWを少量入れ1時間加熱した後、MQWで洗浄してから使用した。

溶液試料中の金属元素の安定のための酸を添加する際に使用するマイクロピペットのチップは市販のポリプロピレン製のものを5%Extran、4%塩酸、MQWでそれぞれ1時間ずつ加熱洗浄したものを使用した。

2-9-2.融解方法

微量金属元素測定用の試料はECMを測定した後の氷コア試料から採取した。低温室内で、任意の氷コアを約50gなるように水平方向にバンドソーで切断した後、低温室内に設置した簡易クリーンベンチ内でセラミック包丁を使い、汚染されている試料の外側を削り落としポリプロピレン製容器に入れた。容器に

入れられた氷試料を約-5℃に暖めた後、ポリプロピレン製の網の上でMQWで洗浄した。洗浄した試料をテフロン容器移して室温で約20g融解させ、融解した部分を捨て、固体試料部分を別のテフロン容器に移した。テフロン容器内で溶解させて別のテフロン容器に移す操作を2度繰り返した後、テフロン容器内で完全に融解させ、低密度ポリエチレン瓶に移し、超高純度硝酸（関東化学）を1%添加して溶液試料とした。融解に関する全ての操作は通常実験室内のクリーンベンチ内で行い、試料を別の容器に移すときは、直接試料には触れず、傾瀉して移した。

2-9-3.測定方法

検出器にはICP-MS（HP4500：横河アナリティカル社製）を使用した。ネブライザーシステムは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）を使用した。それぞれの測定条件を表3-3、3-4に示す。

プラズマガス及びキャリアーガスにはB級純度のアルゴンガス、MCN-6000の窒素ガスはA級純度のガスを使用した。

測定対象元素と測定質量数は、アルミニウム27、鉄57、銅63、亜鉛64、鉛208とした。

定量方法は絶対検量線法で行った。標準試料はCustom Multi-element Standard XSTC13（SPEX社製）を非沸騰水で希釈し、超高純度硝酸を添加して1%硝酸溶液として調製した。試料測定時は信号強度の変化をモニターするため1試料測定毎に500pptの標準試料を測定して補正した。測定は1試料あたり5回行い、信号強度のRSD値が10%以上のものは無効とした。

2-10.データ処理

非海塩性（nss：non sea salt）物質の濃度は海水の平均濃度組成（Wilson、1975）から以下の換算式によって求めた。

nss[SO42-]=[SO42-]-0.12×[Na+]

nss[Ca2+]=[Ca2+]-0.022×[Na+]

非地殻起源（ex：excess M）の金属元素の濃度は地殻の平均組成（Taylor、1964）から以下の換算式で求めた。

[exPb]=[Pb]-[Al]×0.00015

[exCu]=[Cu]-[Al]×0.00067

[exZn]=[Zn]-[Al]×0.00085

3.結果

3-1.表層の堆積環境

積雪断面観測で観測された層位構造を図3-3aに示す。観測時期は6月上旬で、夏季の融雪が始まる前であり、0～90cmがしまり雪層で20cmと75cm付近にしまり雪層の境界部にザラメ雪の薄層があった。90cm以深はザラメ雪層が続き、160cm付近から約1cmの薄い氷板がいくつかあり、2.2m以深は厚い氷板が観測された。

次に5cm毎の密度と総水当量を図3-3b、cに示す。密度はざらめ層では300kg/m3台の値を示すが、ほとんどは400～500kg/m3の範囲内の値を示した。

5cm毎に採取した溶液試料の$\delta^{18}O$、電気伝導度、pHの深さ分布を図3-4に示す。$\delta^{18}O$は2.2mピット中に25cm深、75cm深、120cm深、165cm深に4つのピークを示した。電気伝導度は165cm深のピークを除いて$\delta^{18}O$のピークと同じ層にピークを示した。その時のpHは極小値を取った。165cm深付近は2μS/cm以下の低い電気伝導度を取り、その時のpHは5.5以上と高かった。

各陰イオン濃度の深さ分布を図3-5に、各陽イオン濃度の深さ分布を図3-6に

示した。海塩性成分であるナトリウムイオン、塩化物イオンはほぼ同じ変動を示し、120cm 深と 30～40cm 深にピークを示した。マグネシウムイオン、カリウムイオンもほぼ海塩性成分と同様の変動を示した。硫酸イオンは海塩性分と同様のピークに加え、20cm 深にピークを示した。硝酸イオンは他の成分がピークを示す 120cm にはピークを示さず 75cm 深にピークを示し、0～20cm 深は 2μM と一定して高い値を示した。陸性物質の指標とされるカルシウムイオンは 40cm 深と 100cm 深にピークを示した。

塩化物イオンとナトリウムイオンのモル濃度比を図 3-7-a に示した。濃度比は海水とほぼ同じ値（[Cl-]/[Na+]=1.17 を示した。ナトリウムから算出した非海塩性硫酸と、非海塩性カルシウムの濃度のプロファイルを図 3-7b,c に示した。非海塩性硫酸は 20cm、60～80cm 深にピークを示し、非海塩性カルシウムは 40cm、1m 深にピークを示した。

3.2 氷コア解析

3-2-1.密度

氷コアのバルク密度を図 3-8 に示した。100m 以深は測定がなされていないが 100m 以深は全て氷の層であり密度は一定であるとして 50～100m 深の変動から算出して堆積水当量を求めて、以下の考察に使用した。

3-2-2.トリチウム

氷コア中のトリチウム濃度の深さプロファイルを図 3-9 に示す。トリチウム濃度は 15.3m 深にピークを示した。

3-2-3.電気伝導度と pH

氷コア溶液試料の電気伝導度と pH の深さプロファイルを図 3-10 に示す。電

気伝導度、pH とも掘削現場で測定したため、pH は 130m までしか測定されなかった。電気伝導度は 6m 深に 40μS/cm を越えるピークを示した。また、88m、100m、164m 深付近にも 20μS/cm を越えるピークを示した。全体の傾向としては 10m 以深では前にあげた 3 つのピークを除いて 0～15μS/cm の範囲内の変動に収まっているが、2m 深から表層にかけて増加する傾向が読みとれる。

pH は 88m 深付近の電気伝導度のピークと対応する深度に pH4.5 の極度に低い値を示した。他の電気伝導度と対応する深度は欠測していて比較することができないが、これらのピークは火山性の酸性分によるピークであることが考えられる。30m から 10m にかけ、浅くなるにつれて pH が低くなり、10m からは浅くなるにつれ pH が高くなる傾向が見られる。通常、現代になるにつれ降水が酸性化していることが指摘されているが、逆に pH が高くなるという興味深い結果となった。

3-2-4.ECM 測定

ECM の測定結果を 3-11 図に示す。電気伝導度でもピークを示していた 86m 深付近と 100m 深付近にピークを示した。ECM の強度はプロトン濃度を強く反映しているので（Hammer, 1983）、火山から放出された硫酸や塩酸によって 86m と 100m 深にピークが生じたと考えられる。15m～10m 深にかけて浅くなるにつれ強度が増加し、10m 以深では浅くなるにつれ強度が減少しており、pH が高くなる傾向と対応している。

3-2-5.化学主成分濃度

氷コア溶液試料の陽イオン濃度の深さプロファイルを図 3-12 に、陰イオン濃度の深さプロファイルを図 3-13 に示す。化学主成分濃度の測定は氷コア 50cm につき 10～15cm の割合で試料を部分的に採取して測定した。図 3-14 には塩化

物イオンとナトリウムイオンのモル濃度比、非海塩性硫酸、非海塩性カルシウムの深さプロファイルを示した。

硝酸イオン濃度が30m深から10m深にかけ増加し、10m深から2m深にかけて減少している。また、非海塩性硫酸イオン濃度も20m深から12m深まで増加し、2m深にかけて減少している。硝酸と硫酸は酸性分の主成分であるので、この2成分のフラックスの変動が30mから表層までのpHの増減の要因となっていることがわかる。また、非海塩性カルシウム濃度が10mから浅くなるにつれ増加しており、陸域からの陸起源物質のフラックスが増えその中和作用によってpHの増加を引き起こしたと考えられる。

塩化物イオンとナトリウムイオンの濃度比は海水の比に近い値を示し、全層に渡って大きく変動していない。この地域は不凍海域に近く、そこからの水蒸気の供給が多く、過去数百年にわたって輸送環境が変わっていないことが分かる。

非海塩性硫酸のプロファイル中に88m深付近と95m深付近に10μMを上回るピークがあり、pHや電気伝導度のプロファイルの結果をふまえると火山活動から噴出し供給された硫酸によるピークであると考えられる。

3-2-6 溶存微量金属元素

アルミニウム、鉄の濃度の深さプロファイルを図3-15に示す。30m深付近にアルミニウム濃度で40ppb、鉄で60ppbを越えるピークが表れているが、それ以外は表層から200m深までほぼ一定の値を取っている。。図3-16に銅と亜鉛と鉛の濃度の深さプロファイルを示す。3元素とも100m以深では大きな変動がないが、亜鉛と鉛が20m以浅から増加している傾向が読みとれる。

4.考察

4-1.季節変動

$\delta^{18}O$のピークは20cm、70cm深の薄いざらめ雪層、120cm深のこしもざらめ雪層としもざらめ雪層の境界に対応した。通常$\delta^{18}O$のピークは夏季にピークを取る季節変動を示すのだが、雪層は90cm深までしまり雪層が続いており、この雪層は去年の冬季の積雪の可能性が高い。そうすると、20cmと70cm深のピークは、冬季に何らかの理由で暖かい降水があった可能性が考えられる。スバールバル諸島は冬季でもグリーンランドの東側を海沿いに低気圧が入ることがあり、また、20cm、70cm深のざらめ層に含まれる塩化物イオン、ナトリウムイオンも高い値をしめしていることから、低気圧の流入によってイベント的に暖かい降雪があったといえる。$\delta^{18}O$のプロファイルはイベント的な天候に支配されているということは、$\delta^{18}O$による季節及び年層の同定はできないということである。

165cm以深の$\delta^{18}O$のピークは形が崩れており、電気伝導度や化学主成分濃度も低い値をしめしているが、これは夏季の融雪による含有成分が移動した可能性を示している。ということは、成分が比較的保存されている120cmまでが1シーズンだと考えられる。

120cm深までの各化学主成分のプロファイルを比較すると、塩化物イオン、ナトリウムイオン、硝酸イオン、非海塩性硫酸イオンが$\delta^{18}O$のピークとほぼ同じか少し深いところにピークを示している。 pHも$\delta^{18}O$と同じ深度に下向きのピークを示した。これは、冬季に低気圧が流入するときに海塩性分が運ばれてくるのに加えて、人間活動から放出される硫酸、硝酸も運ばれてきているということである。つまりこの地域は極域に位置しながらも人間活動域から大気が輸送され、直接的な影響下にあると示唆される。また、非海塩性のカルシウムイオンは$\delta^{18}O$の低いときにピークを示したことから、高気圧が発達したときにドライフォールアウトによってもたらされていると考えられる。

4-2.氷コアの年代決定

氷コアの年代は特定の年代を示す示準層を使って決定することができる。今回掘削された氷コアは400～500年前までを含んでいると予想されるため示準層としてトリチウムと火山を利用することができる。

トリチウムは核実験から放出されたのであるが、トリチウムは水蒸気として挙動するため北極では大気中に放出されてから約1.5年遅れた3月ころに極大値を示す（Koide et al., 1982）。スピッツベルゲン島で掘削されたコアには1961～1962年の大気圏核実験に対応したピークが1963、1964年に現れている。(Fujii at al., 1991）今回のウェストフォンナの氷コアからはこの深度では時間分解能のよい溶液試料を得ることができなかったため15.3±0.7 m深のピークを1963年と同定し、15.3±0.7 m深の積算水当量は11.3±0.6（m water eq）なので年平均堆積量は0.353±0.019（m water eq·year^{-1}）と算出された。

規模の大きな火山活動や規模は大きくなくても高緯度にある火山活動は氷コア中に火山シグナルとして記録される。今回の観測ではECM、電気伝導度、非海塩性硫酸イオン、pHに火山性と思われるシグナルが検出された。

ECMプロファイルには9.969m、86.68m、101.093m、164.45mにピークが検出され、細かいピークも数多く検出された。電気伝導度も同様に細かいピークが多く検出され、さらにECMの86.68m、101.093m、164.45m深のピークに相当する大きなピークが検出された。pHは86.68m深にpH4.5の低いピークを示し、61.21m、76.04m深にも小さいピークを示した。ECMでピークを示したところ測定がなされておらず、比較することができない。非海塩性硫酸イオン濃度は12.169m、86.429m、95.16m、179.133mに大きなピークを示したが、電気伝導度、ECMがピークを示した102m付近にはピークを示さなかった。過去のGRIPでの観測では過去600年間に年代決定にTambora（1861）、Laki（1783）、Unknown（1601）、Unknown（1477±2）の火山シグナルを利用した（Johnsen et al., 1992）。

また、藤井（藤井, 1993）はグリーンランドSite-Jコアの溶液試料の電気伝導度プロファイルから詳細な200年間の火山性シグナルの同定を行った。これらのデータと比較してみると、ウェストフォンナ氷コアに明瞭に読みとることができるのは86.68mに見られるLakiである。水当量深度は73.3mであるので、年平均堆積量は0.347と算出された。

本来、氷コアの年代決定をするときには、明瞭でない火山ピークも含めて慎重に行うべきであるが、本研究ではデータが不十分であるためトリチウムピークとLaki火山性ピークのみを指標として得られる0.35（m water eq·year^{-1}）を年平均堆積量として、氷コアの作業年代を決め、以下の考察を行う。

4-3.経年変動

図3-17に硝酸と硫酸の濃度の移動平均分布を示す。移動平均値は11測定点を平均した。年代軸は前項で決めたコア年代である。硝酸は石油の燃焼から、硫酸は石炭の燃焼から放出される物質である。硝酸、硫酸とも1950年から1975年にかけて濃度が上昇し、その後減少していることが分かる。この傾向は戦後の産業の発達にともなう大気汚染の増加と公害対策による減少とよく一致した結果となった。

図3-18に銅、亜鉛、鉛の濃度の移動平均分布を示す。移動平均値は5測定点の平均である。この3元素も非鉄金属の精錬などの人間の産業活動から放出されるものである。また鉛は有鉛燃料の燃焼によっても放出される。亜鉛、鉛の濃度は硝酸、硫酸と同様に1950年から1975年にかけて増加し、その後減少する傾向を示した。鉛は有鉛燃料が規制される1970年代半ばをピークに減少しているのがよく分かる。また、亜鉛の濃度変化はグリーンランド・サミット積雪中の濃度分布と非常に似た挙動を示した（Candelone et al., 1995）。銅の濃度は亜鉛や鉛と同様に1975年にピークを示しているが、異なった濃度分布を示してい

る。この原因としては銅を放出する産業、もしくは地域が異なること、地殻起源物質の影響が大きいことなどが考えられ、大気輸送過程や放出源などを含めた詳細な調査を行う必要がある。

4-4.大気輸送

図 3-19 にアルミニウムと鉄の濃度の移動平均深さ分布を示す。現在から 1500 年にかけて大きな変化は見られない。図 3-20 にアルミニウムと鉄の濃度の相関を示す。非常によい相関を示した。またアルミニウムと鉄の濃度比は 1.7 であり、地殻の平均組成比 0.75 と比べて鉄が多く含まれている。このことは約 500 年間限定された地域からの地殻成分の供給を受けていたことを示唆している。

図 3-21 にアルプス・モンブランの積雪中のアルミニウムと鉄の濃度比 (Botifol and Boutron, 1984) とグリーンランド・サミットのエアロゾル中のアルミニウムと鉄の濃度比を示す (Boutron et al., 1993)。グリーンランドは積雪中の鉄のデータは測定されておらず単純に比較はできないのだが、エアロゾル中の濃度比は地殻の平均組成に近い。それに対し、モンブランの積雪中の濃度比はウェストフォンナの濃度比とほぼ同じである。つまり、スバールバルに輸送される大気はグリーンランドからではなくヨーロッパからであると考えられる。そして、モンブランに供給される地殻成分の起源はサハラ砂漠であるとされていることから (Borifol and Boutron, 1984)、サハラ砂漠のダストがスバールバルまで輸送されている可能性も示唆される。

図 3-22 にウェストフォンナ氷コアとグリーンランド・ダイスリー降雪とモンブラン表面積雪に含まれる鉛、亜鉛、銅の濃度比を示す。ウェストフォンナ、モンブランは低い銅の含有比を示すが、ダイスリーの銅の含有比は一定でない。このことから、人間活動から放出される物質もウェストフォンナはヨーロッパから供給されていることが分かる。

スバールバルがグリーンランドではなくヨーロッパからの大気輸送の影響を大きく受けているということは、Rahn らが気象条件から示した、汚染エアロゾルの輸送経路のうち、ヨーロッパからの影響が北米からの影響よりも大きいということを示している。

本研究では地殻成分として鉄とアルミニウム、大気汚染成分として鉛、銅、亜鉛しか調査しておらず、しかも溶存態しか測定対象としていないため、大気輸送経路及び汚染源を特定するためにはデータが不十分である。今後は測定対象元素を増やし、また固体微粒子に含まれる成分も測定することが課題である。

5.まとめ

3 部では、複雑な大陸・海洋分布を反映した北極雪氷圏の気候システムを解明するために必要な広域観測データの一つとして、スバールバル諸島北東島ウェストフォンナ氷帽を選び、そこで 210m の氷コアの掘削を行い、コアに含まれた化学成分や、第一部で確立した方法によって測定した金属元素分布から環境変動を試みた結果以下のことが明らかになった。(1)氷コア中に検出された、火山性シグナルとトリチウムシグナルから算出した結果、年平均堆積量を 0.35（m water eq·year^{-1}）である。 (2)スバールバル諸島には冬季に低気圧が流入し、それによって人間活動によって放出される酸成分や金属元素が供給される。(3) 1950 年以降、産業活動による大気汚染が増加し 1975 年をピークに公害対策によって大気汚染が減少した。(4)スバールバルには主にヨーロッパから大気が輸送され、北米から大気が輸送されるグリーンランドとは異なる気象条件下にスバールバルはある。

6.参考文献

Azuma, G.K., Enomoto, H., Takahashi, S., Kobayashi, S., Kameda, T. and Watanabe,

O. (1993): Leaching of ions from the surface of glaciers in western Svalbard. Bulletin of Glacier Res., 11, 39-50.

Batifol, F. and Boutron, C.F. (1984): Atmospheric heavy metals in high altitude surface snows from Mont Blanc, French Alps. *Atmos. Environ.*, 18, 2507-2515.

Boutron, C.F., Ducroz, F.M., Görlach, U., Jaffrezo, J.L., Davidson, C.I. and Bolshov, M.A. (1993): Variation in heavy metal cocentrations in fresh Greenland snow from January to August., *Atoms. Environ.* 27A, 2773-2779.

Candelone, J.P., Hong, S., Pellne, C. and Boutron, C.F. (1995): Post-Indutrial Revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. *J. Geophys. Res.*, 100, 16605-16616.

Fujii, Y., Kamiyama, K., Kawamura, T., Kameda, T., Izumi, K., Satow, K., Enomoto, H., Nakamura, T., Hagen, J.O., Gjessing, Y. and Watanebe, O. (1990): 6000-year climate records in an ice core from the Hogetta ice dome in norhtern Spitsbergen. *Ann of Glaciol.*, 14, 85-89.

Hagen, J.O., Liestøl, O., Roland, E. and Jørgensen, T. (1993): Glacier atlas of Svalbard and Jan Mayen, Norsk Polarinstitutt, Brekke, A.(ed), 141pp

Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dansgaard, W., Fuhrer, K., Gundstrup, N., Hammer, C.U., Iversen, P., Juzel, J., Stauffer, B. and Steffensen J.P. (1992): Irregular glacial interstadials recovered in a new Greenland ice core. Nature, 359, 311-313.

Taylor, S.R. (1964): Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1273-1285.

Wilson, T.R.S. (1975): Salinity and the major elements of sea water in "*Chemical Oceanography*" edited by J.P.Riley and G. Skittow, Vol1, pp365-413, Academic Press, London

五十嵐誠 (1995): スバールバル亜極地型氷河における堆積環境指標シグナルの特性に関する研究、総合研究大学院大学学位論文

藤井理行(1993): 氷河・氷床化の年代決定. 第四紀研究, 34(3), 151-156.

表3-1）陽イオン測定条件

分離カラム	IonPac CS-14
ガードカラム	IonPac CG-14
溶離液	7mM MSA
流量	1.0mL/min.
サプレッサー	CSRS-I（リサイクルモード）
検出器	電気伝導度検出器
サンプルループ	451μL

表3-2）陰イオン測定条件

分離カラム	IonPac AS-11			
ガードカラム	IonPac AG-11			
溶離液	E1:H20, E2:5mM NaOH, E3: 100mM NaOH			
グラジエント	時間(min.)	E1(%)	E2(%)	E3(%)
	0	90	10	0
	1.6	90	10	0
	4	0	100	0
	6	0	100	0
	13	0	65	35
流量	2.0mL/min.			
サプレッサー	ASRS-I（エクスターナルモード）			
検出器	電気伝導度検出器			
サンプルループ	956μL			

表3-3）ICP-MS測定条件	
プラズマガス流量	16.0L/min.
プラズマ補助ガス流量	1.0L/min.
キャリアーガス流量	1.02L/min.
RFパワー	1240W
測定ポイント	1amuあたり3点
積分時間	1ポイントあたり0.5秒
測定繰り返し回数	5回

表3-4）MCN-6000測定条件	
スプレーチャンバー温度	70℃
脱溶媒温度	160℃
スウィープガス流量	2.08L/min
窒素ガス流量	11mL/min

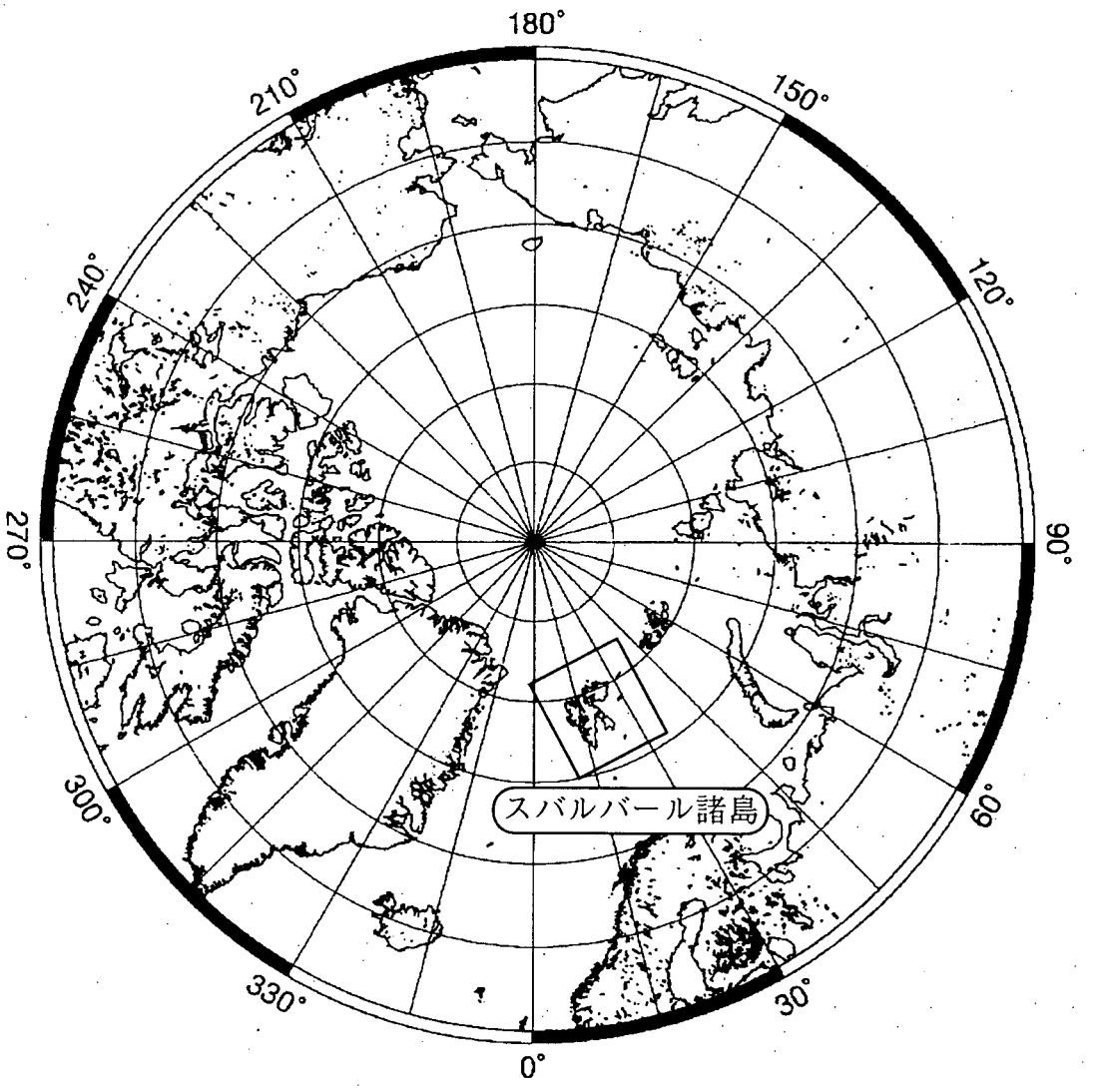

図3-1.スバルバール諸島

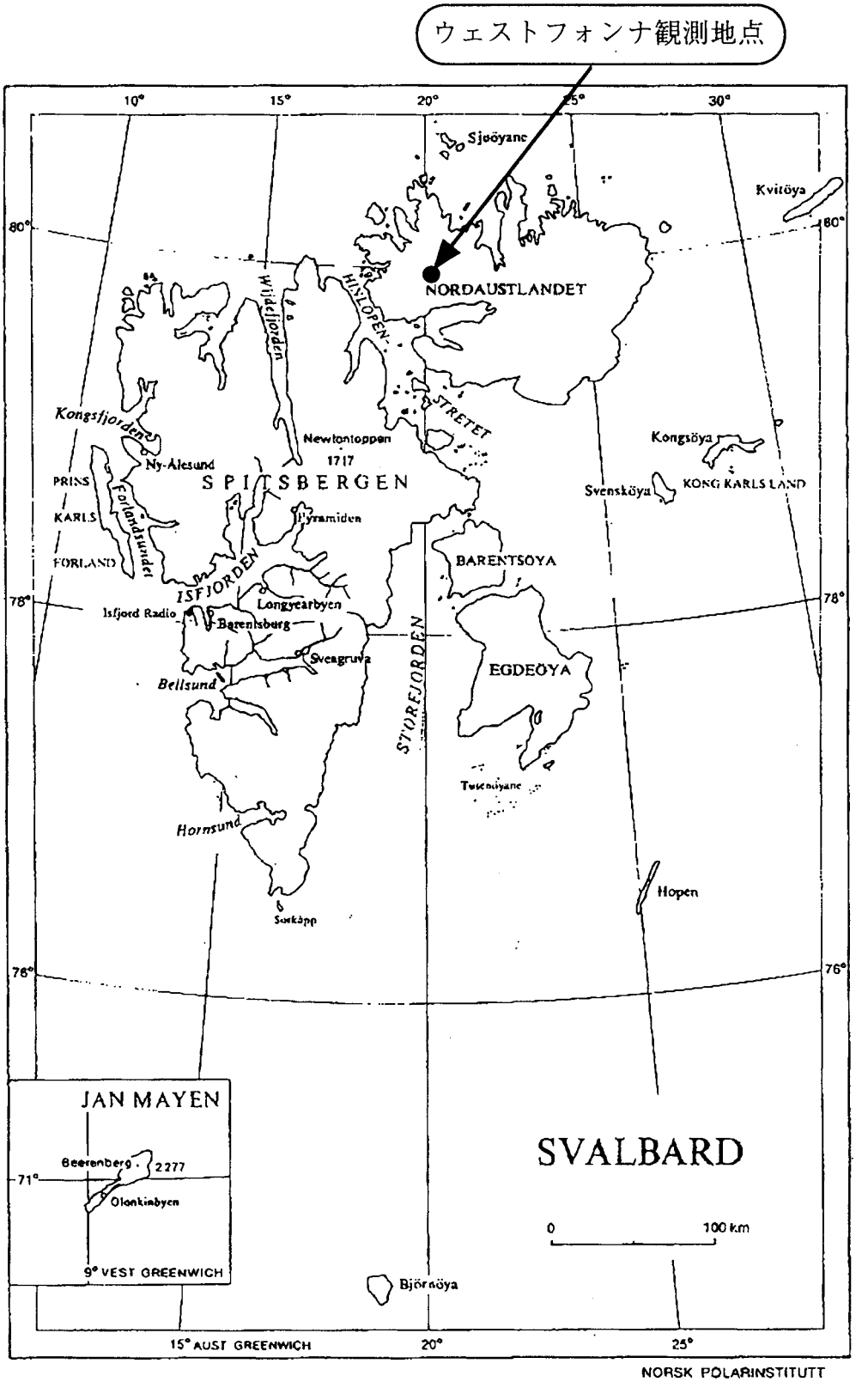

図3-2.ウェストフォンナ観測地点

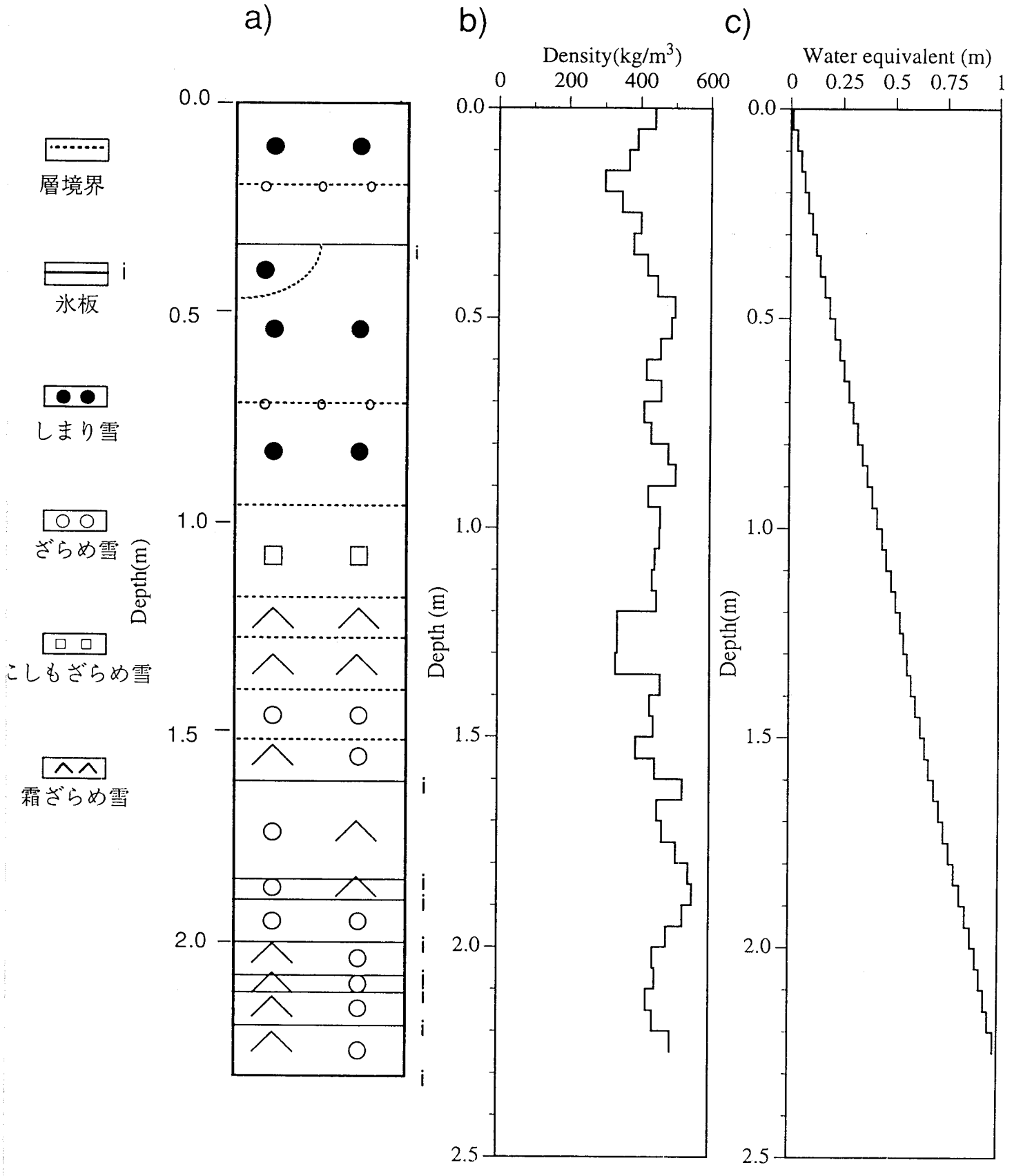

図3-3.ウェストフォンナ氷帽スノーピット観測結果
a) 層構造、b) 密度、c) 積算水等量

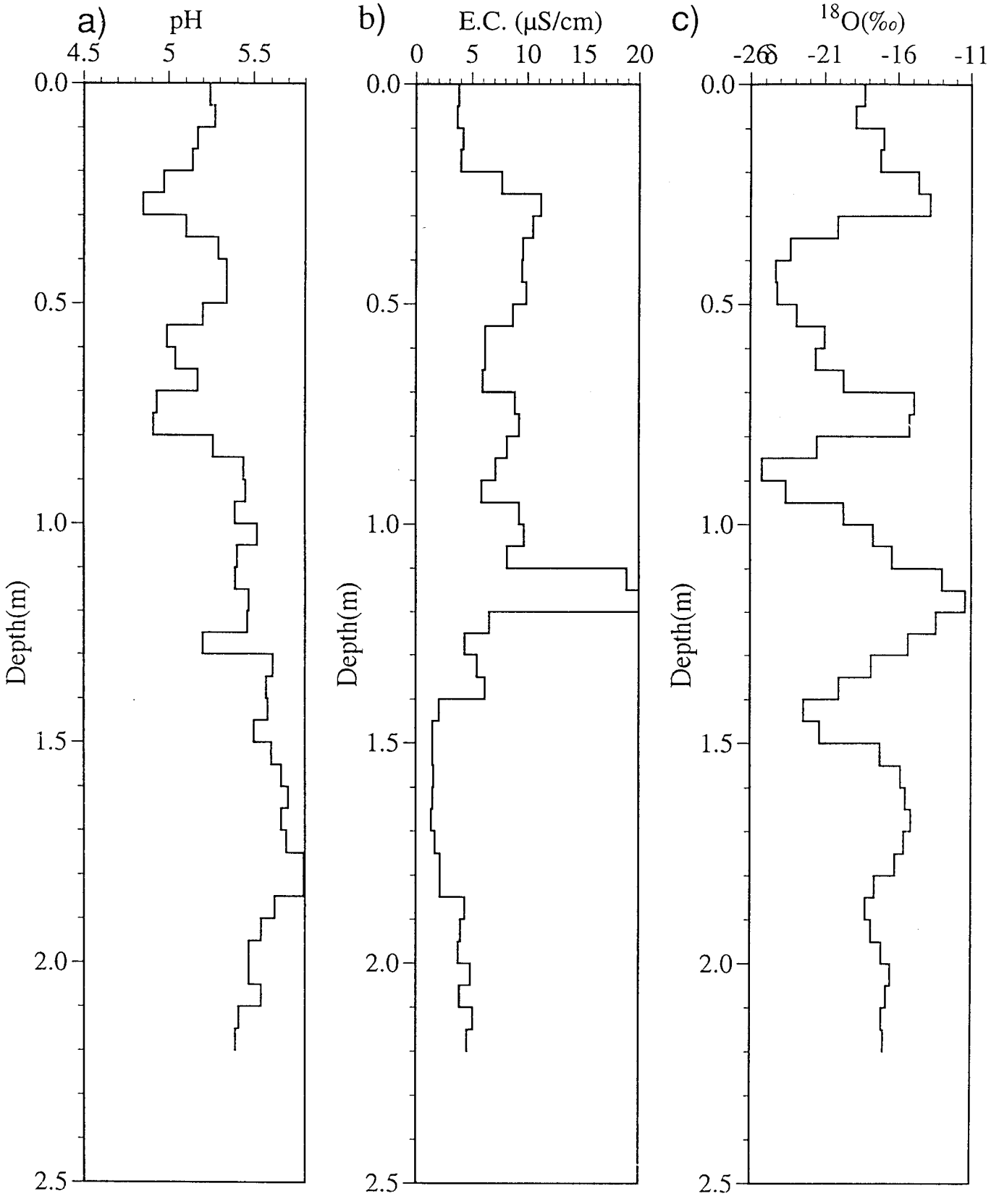

図3-4.ウェストフォンナ氷帽スノーピット観測結果
a) pH、b) 電気伝導度、c) 酸素同位対比

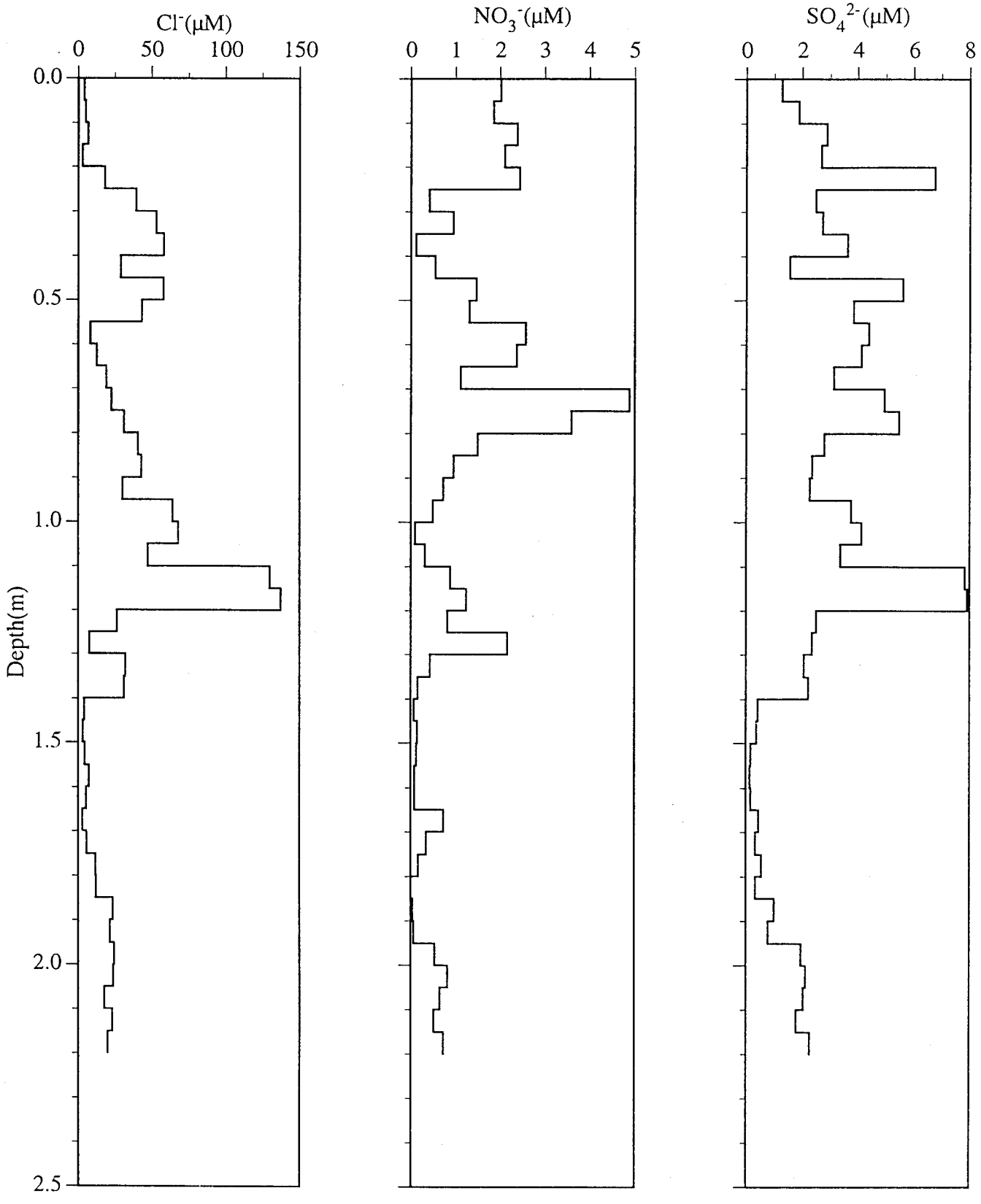

図3-5.ウェストフォンナ氷帽スノーピット、陰イオン濃度分布

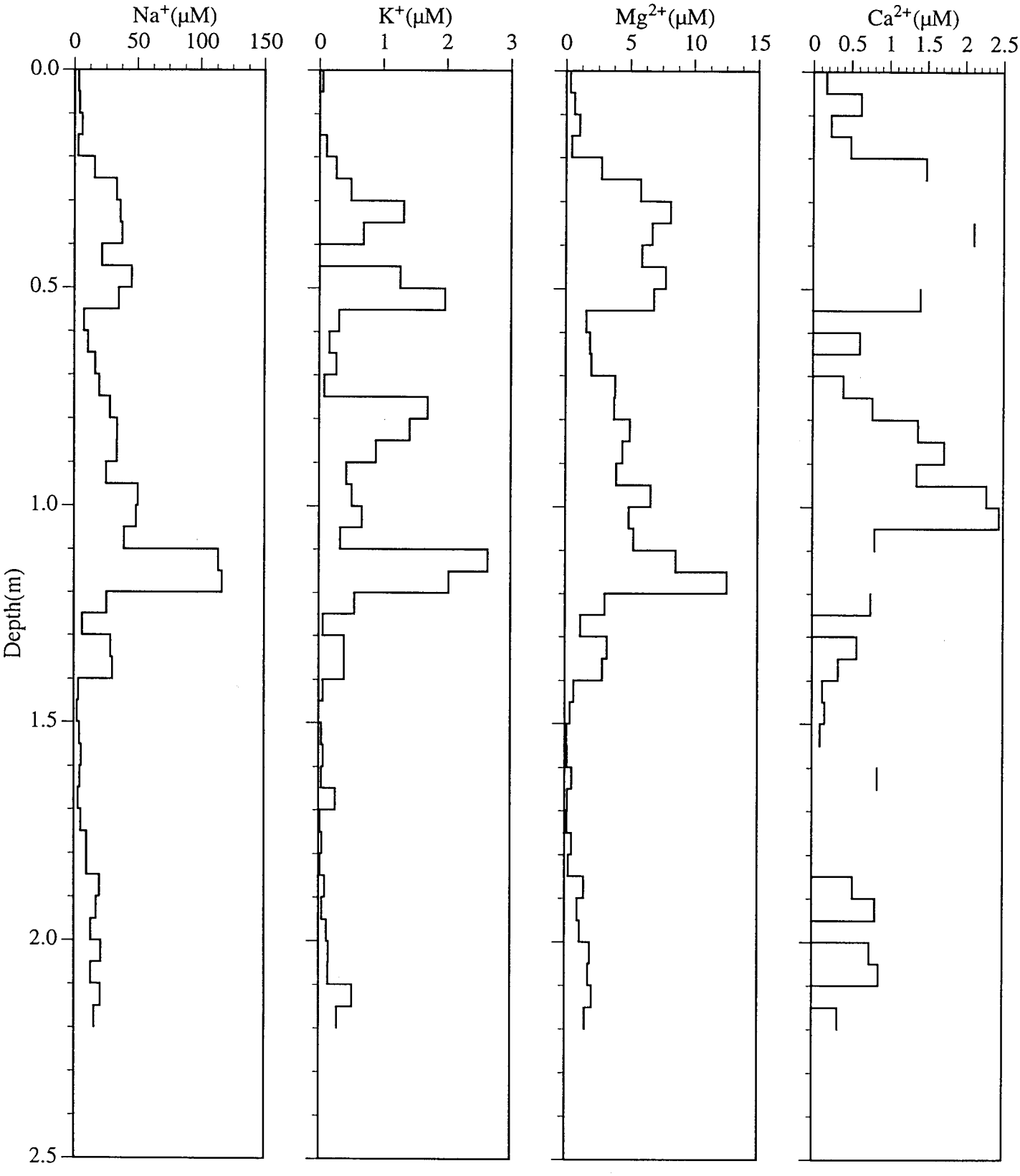

図3-6.ウェストフォンナ氷帽スノーピット、陽イオン濃度分布

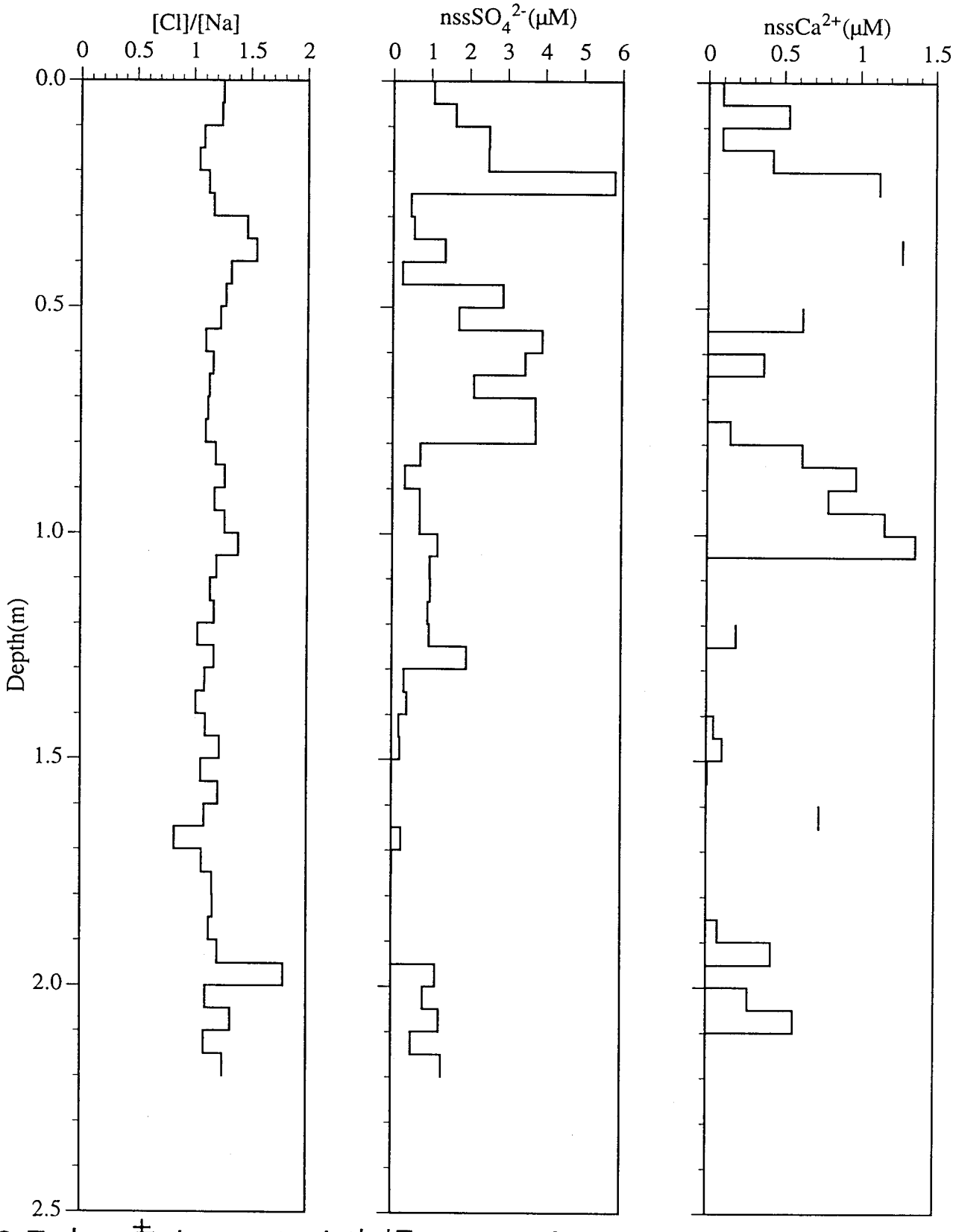

図3-7.ウェストフォンナ氷帽スノーピット

a) [Cl^-]/[Na^+]、b) 非海塩性硫酸濃度、c) 非海塩性カルシウム濃度

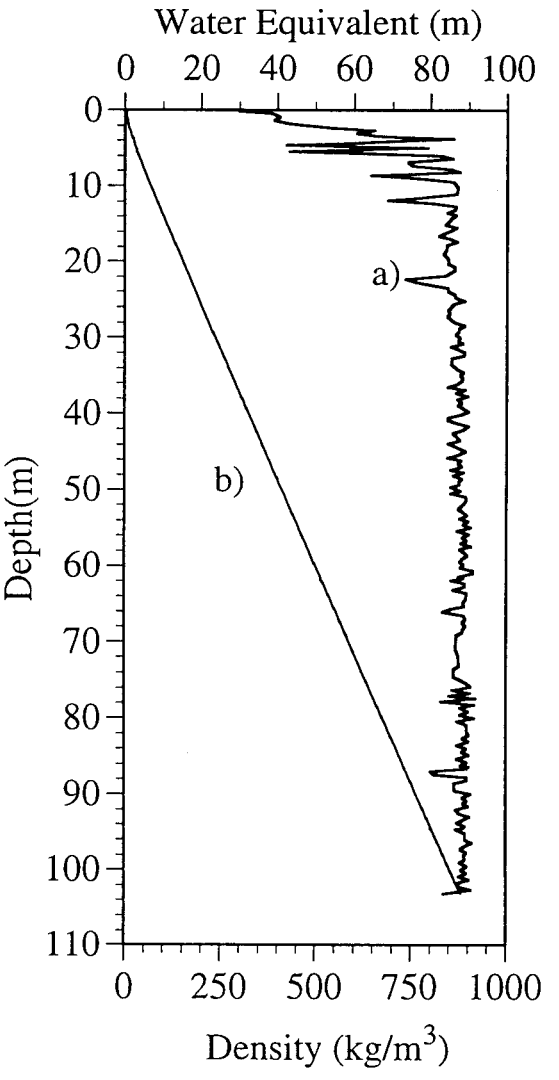

図3-8.ウェストフォンナ氷帽氷コア
a). バルク密度、b) 水当量深度

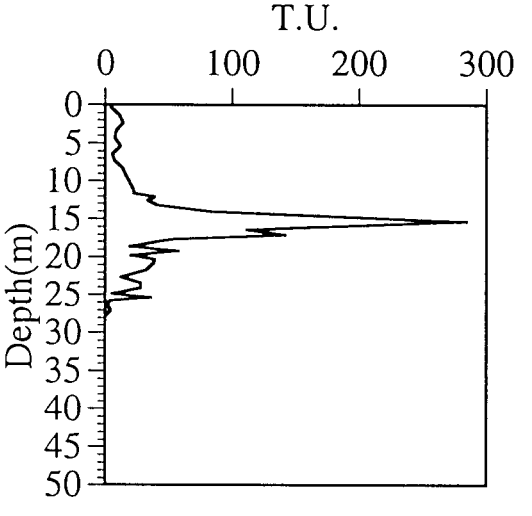

図3-9.ウェストフォンナ氷帽氷コア
トリチウム濃度

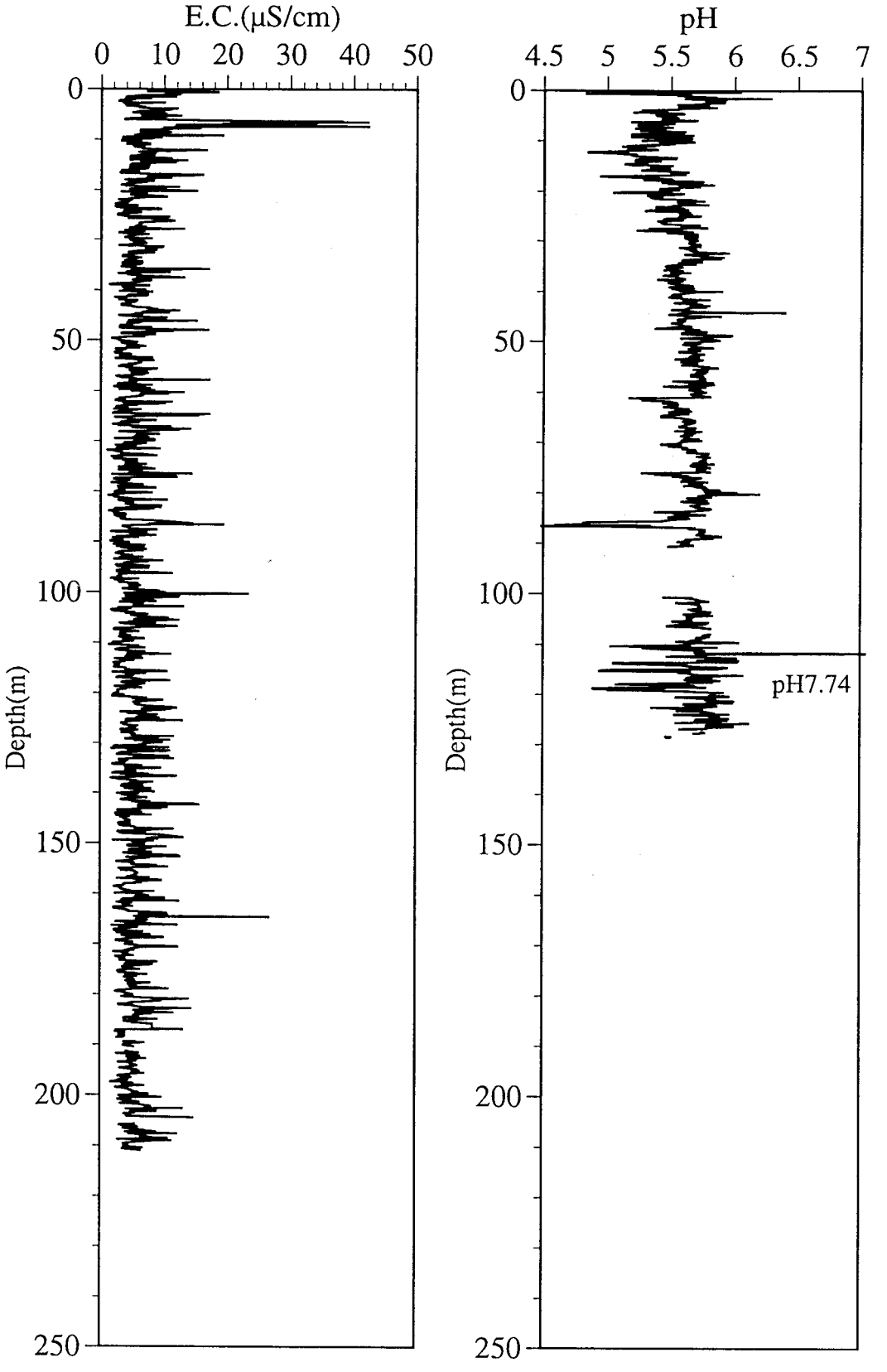

図3-10.ウェストフォンナ氷帽氷コア
a)電気伝導度、b)pH

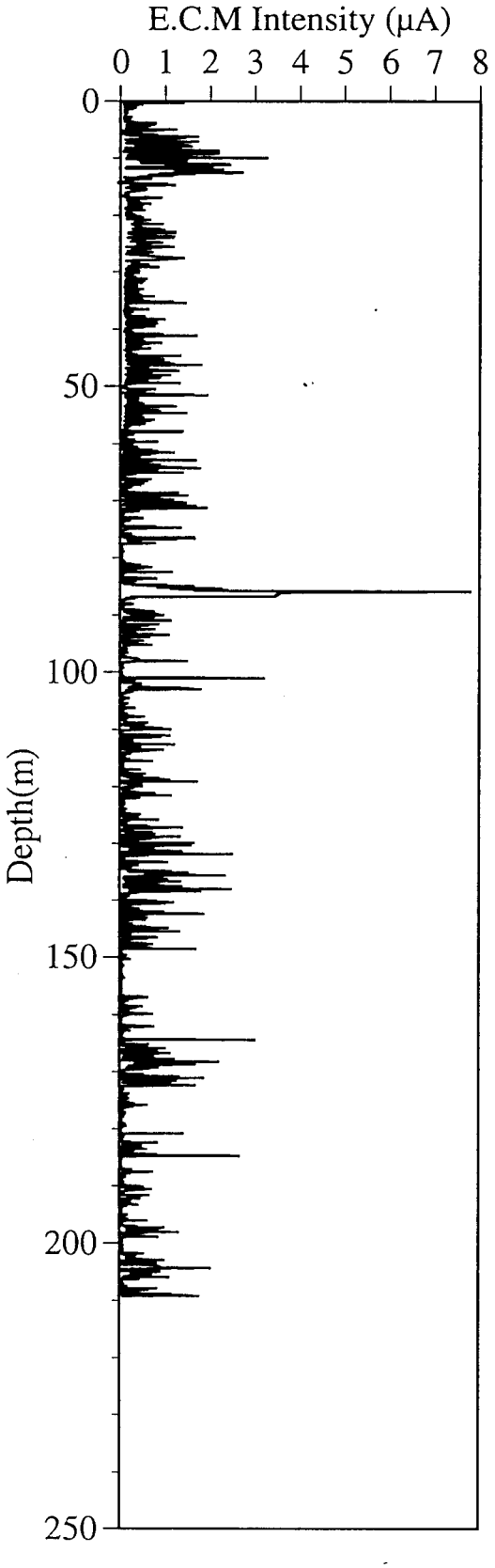

図.3-11.ウェストフォンナ氷帽氷コア
ECMプロファイル

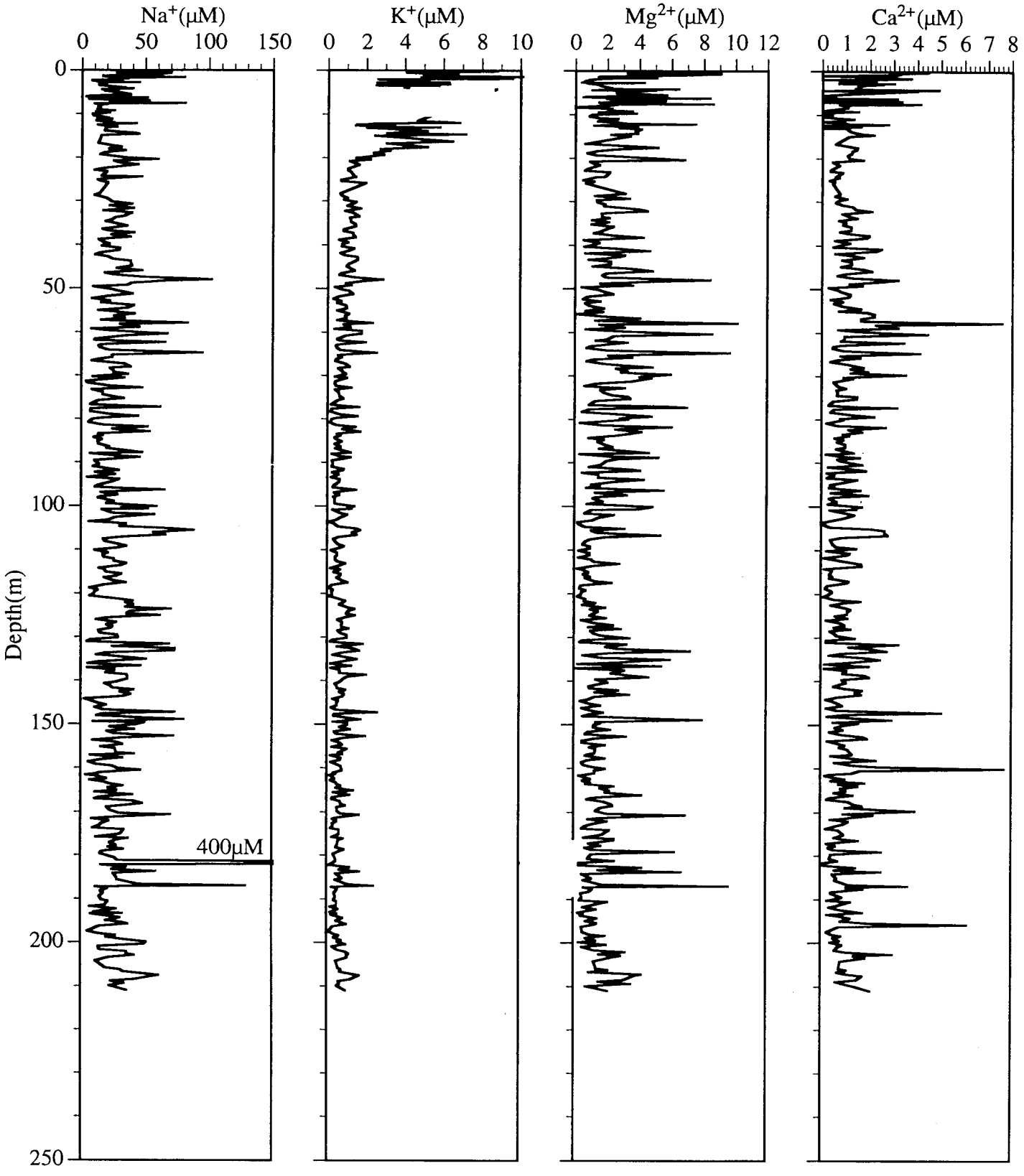

図.3-12.ウェストフォンナ氷帽氷コア
陰イオン濃度の深さプロファイル

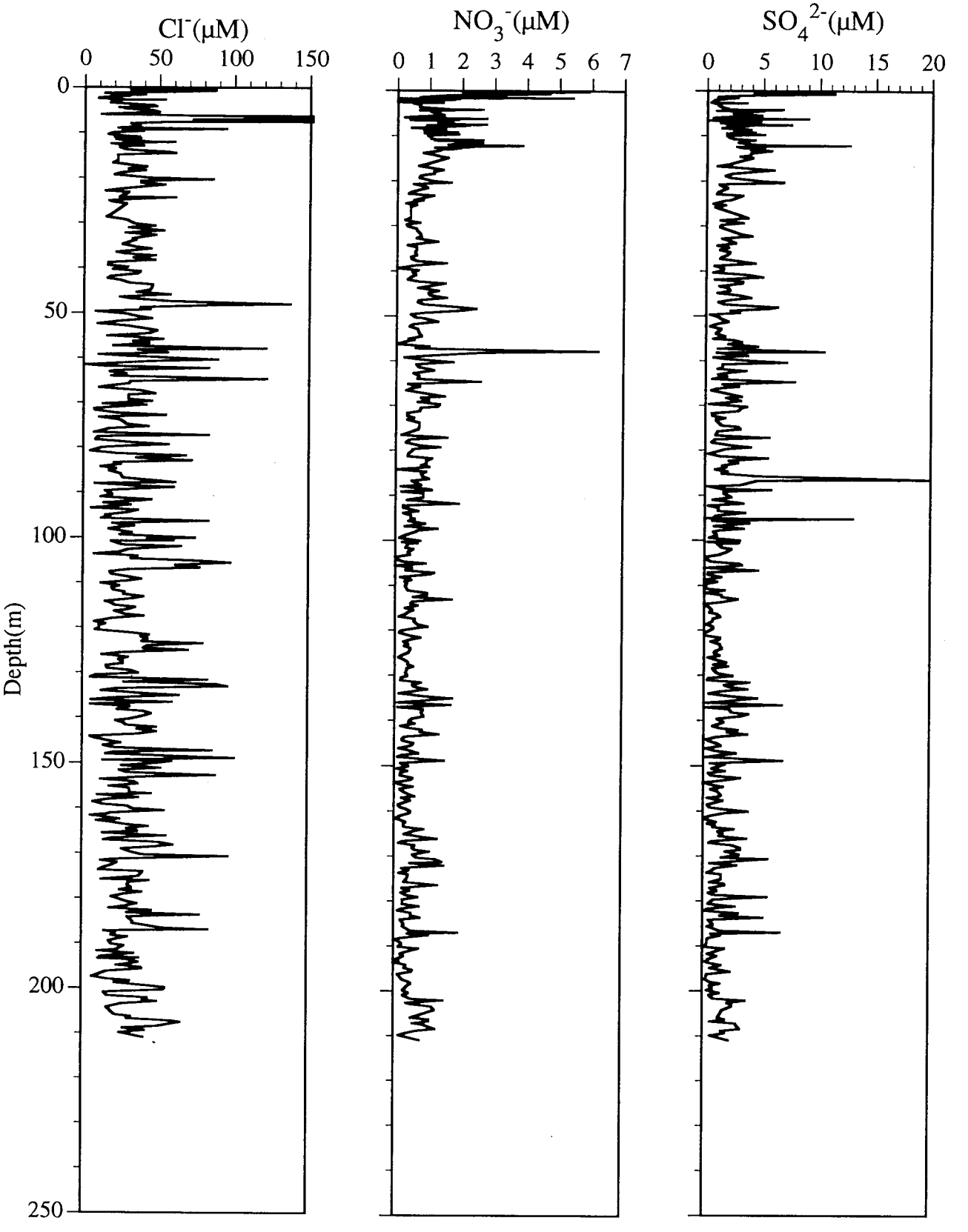

図.3-13.ウェストフォンナ氷帽氷コア
陽イオン濃度の深さプロファイル

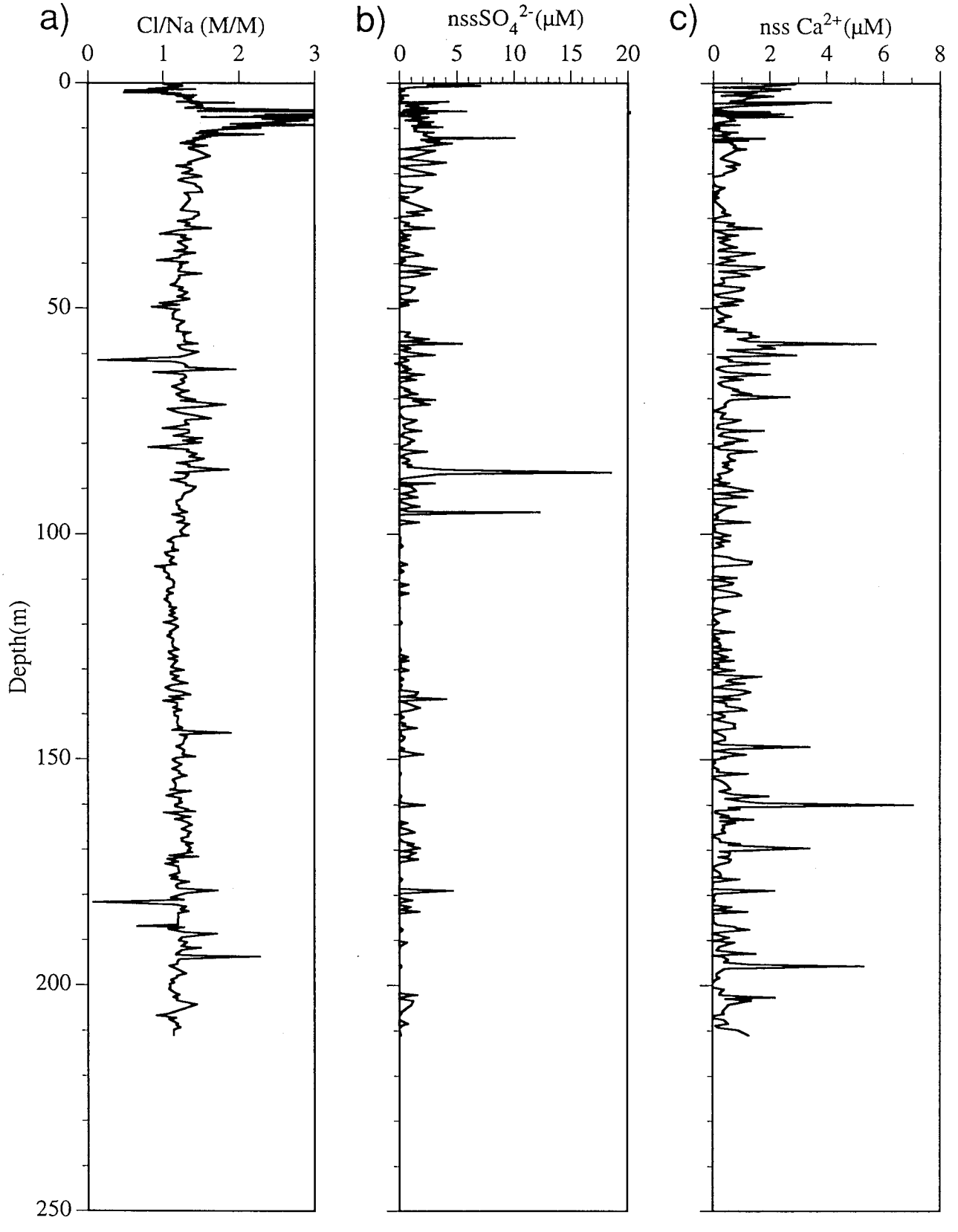

図.3-14ウェストフォンナ氷帽氷コア

a) $[Cl^-]/[Na^+]$、b) 非海塩性硫酸、c) 非海塩性カルシウム

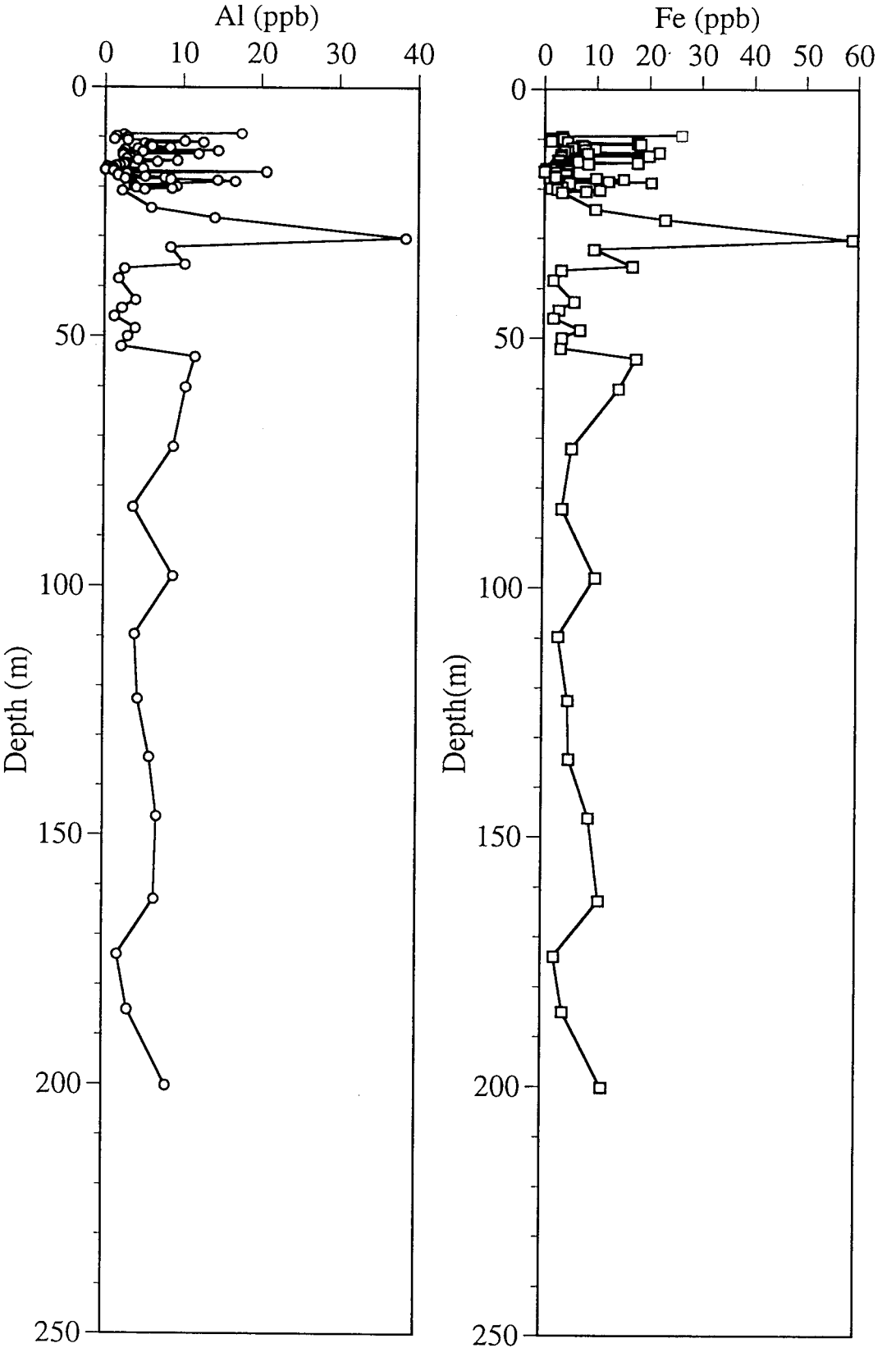

図13-15.ウェストフォンナ氷帽氷コア
アルミニウム、鉄の濃度の深さプロファイル

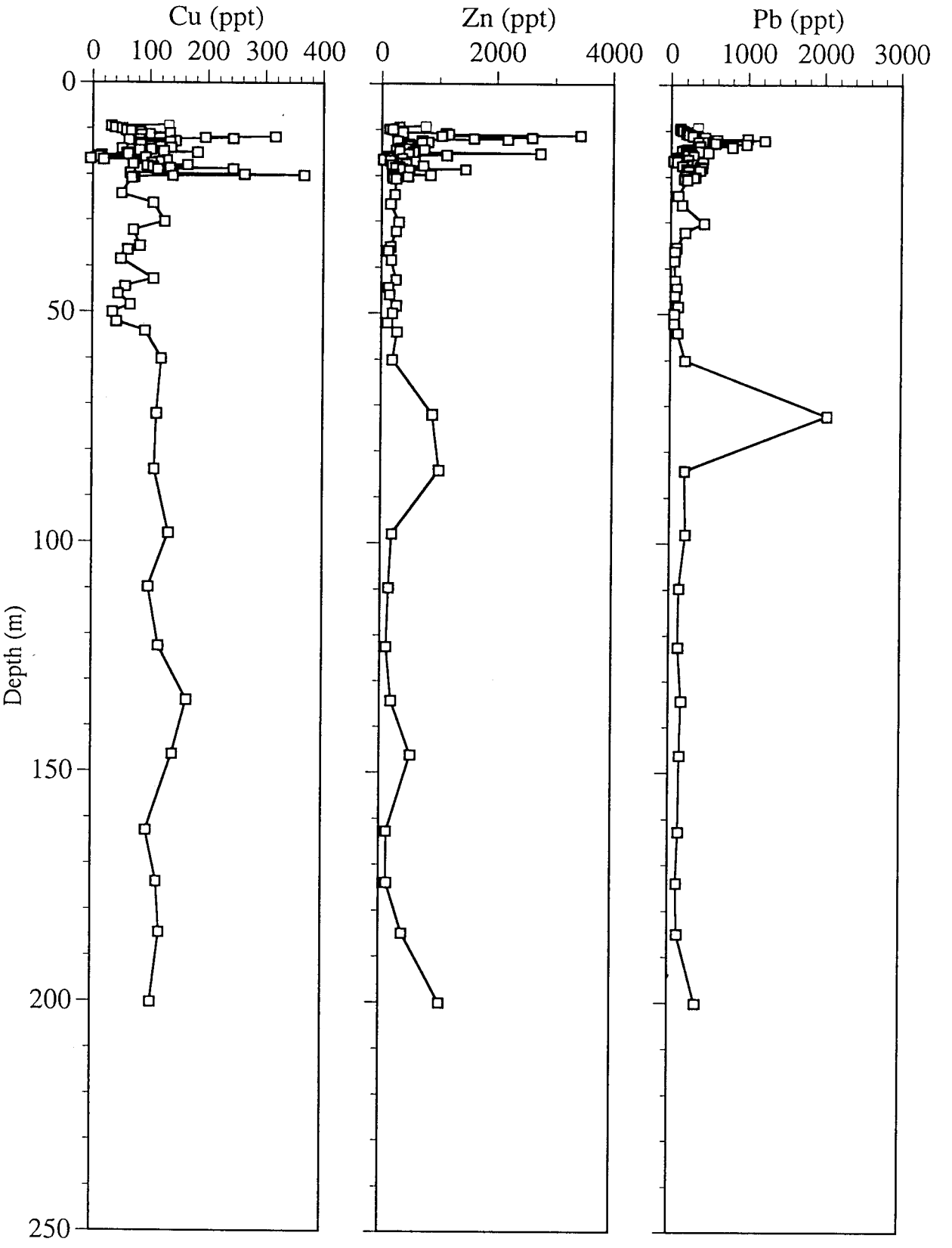

図13-16.ウェストフォンナ氷帽氷コア
銅、亜鉛、鉛濃度の深さプロファイル

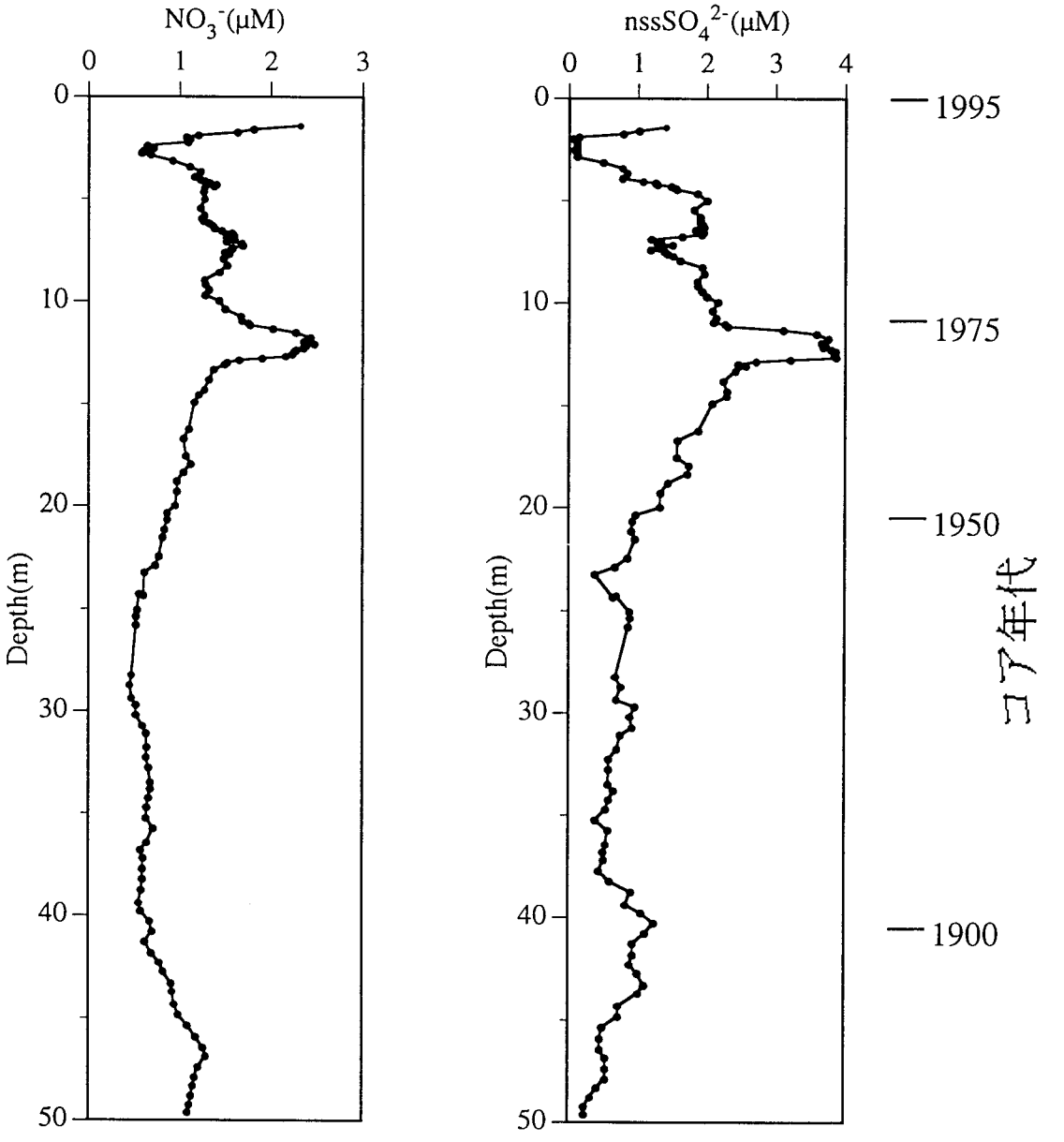

図3-17.ウェストフォンナ氷帽氷コア
硝酸、非海塩性硫酸イオン濃度の移動平均プロファイル

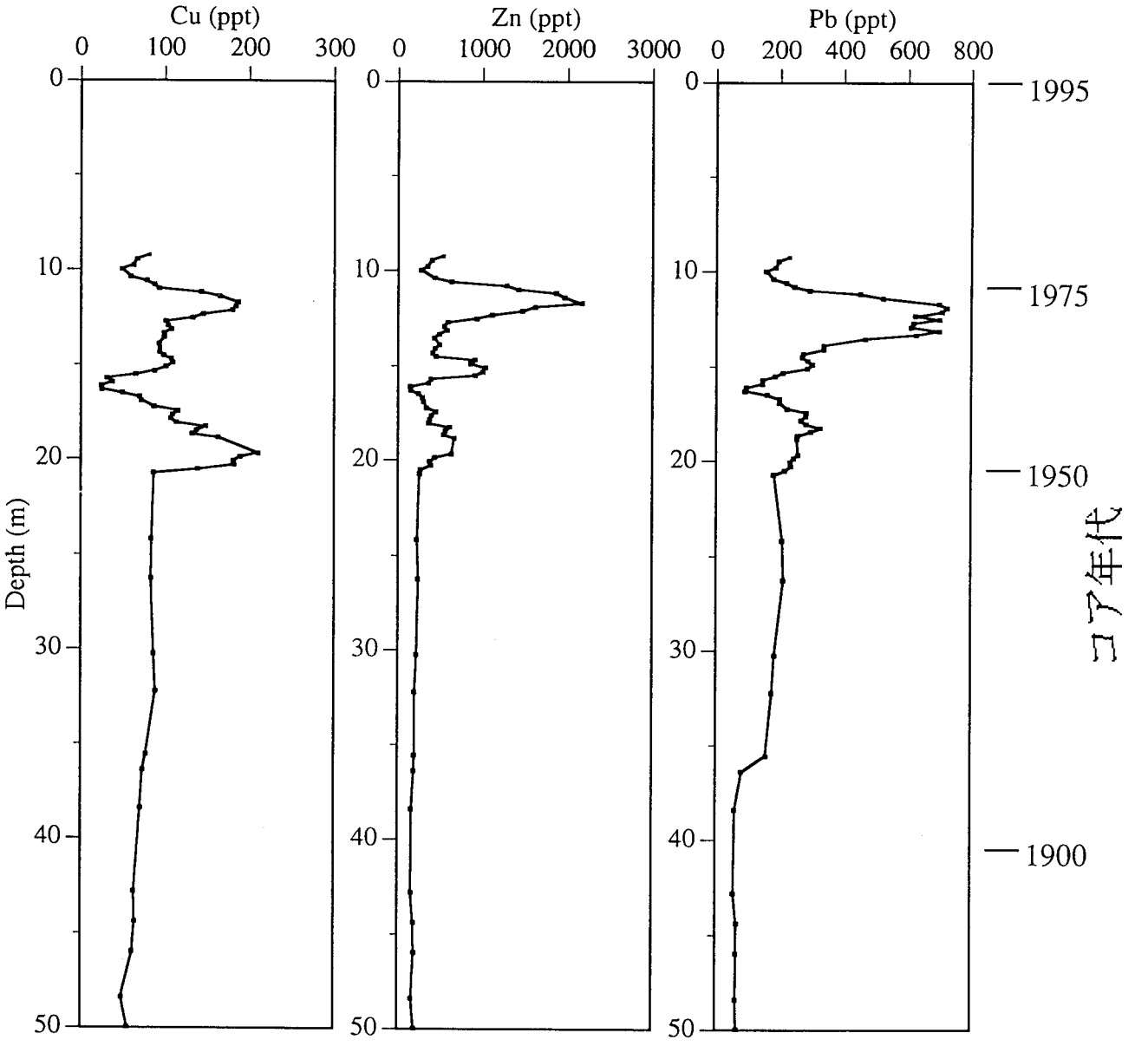

図3-18.ウェストフォンナ氷帽氷コア
銅、亜鉛、鉛濃度の移動平均プロファイル

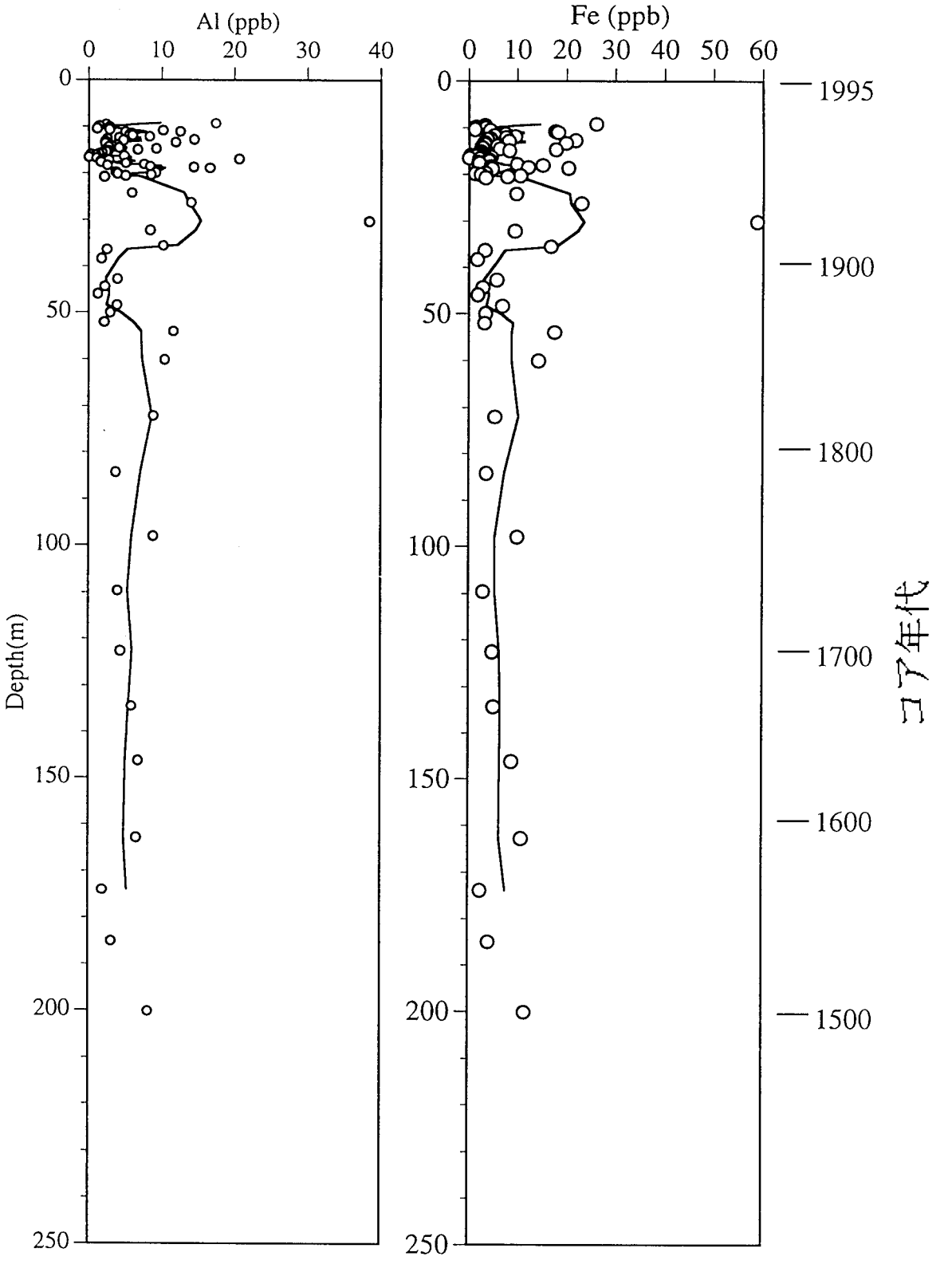

図3-19.ウェストフォンナ氷帽氷コア
アルミニウム、鉄濃度の移動平均プロファイル

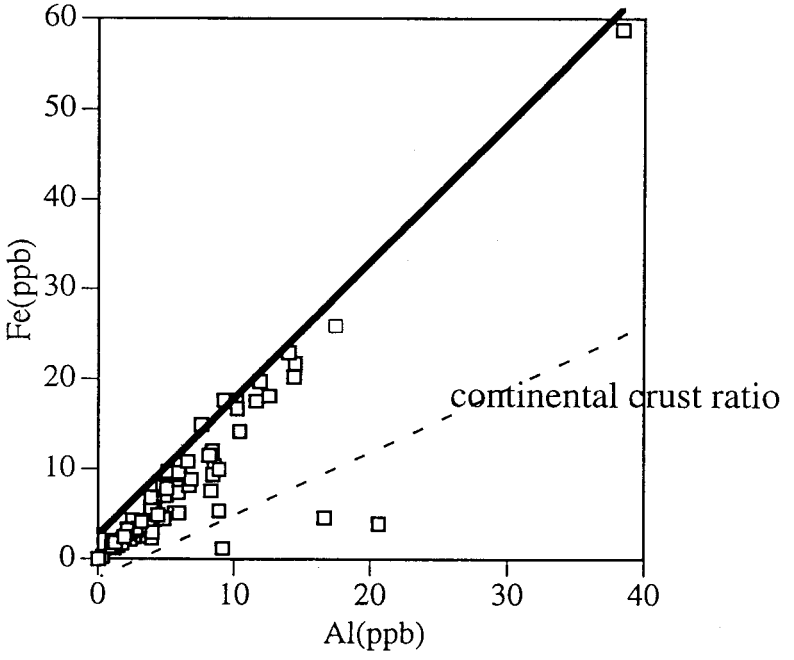

図3-20.ウェストフォンナ氷帽氷コア
アルミニウムと鉄の濃度の相関

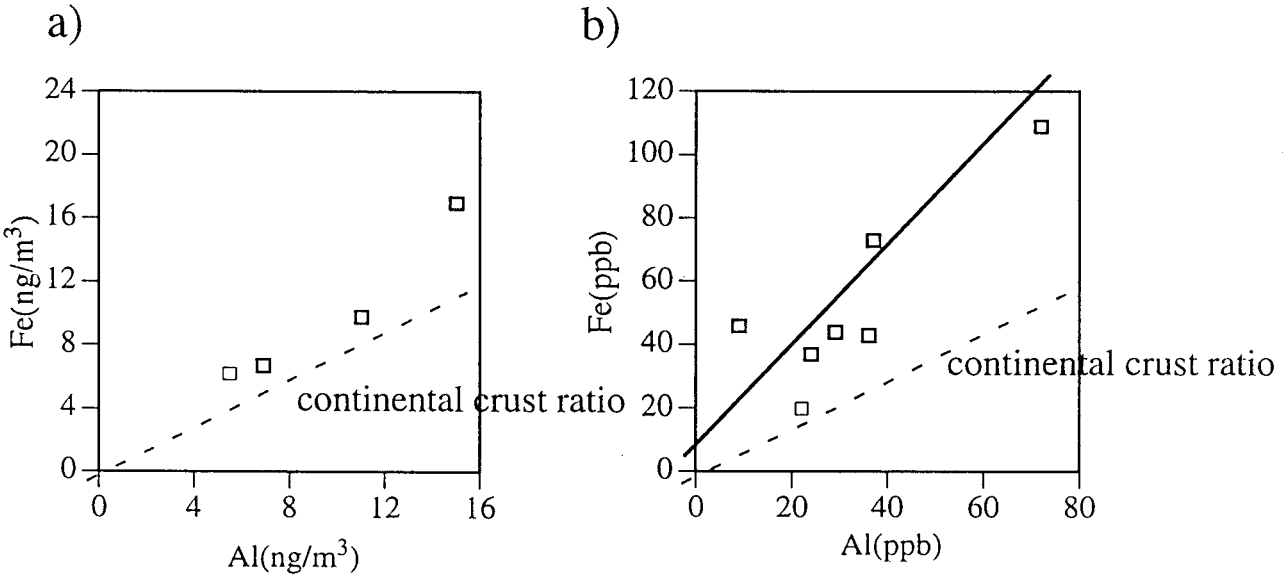

図3-21.アルミニウムと鉄の濃度の相関
a)グリーンランド・サミットエアロゾル
b)アルプス・モンブラン表面積雪

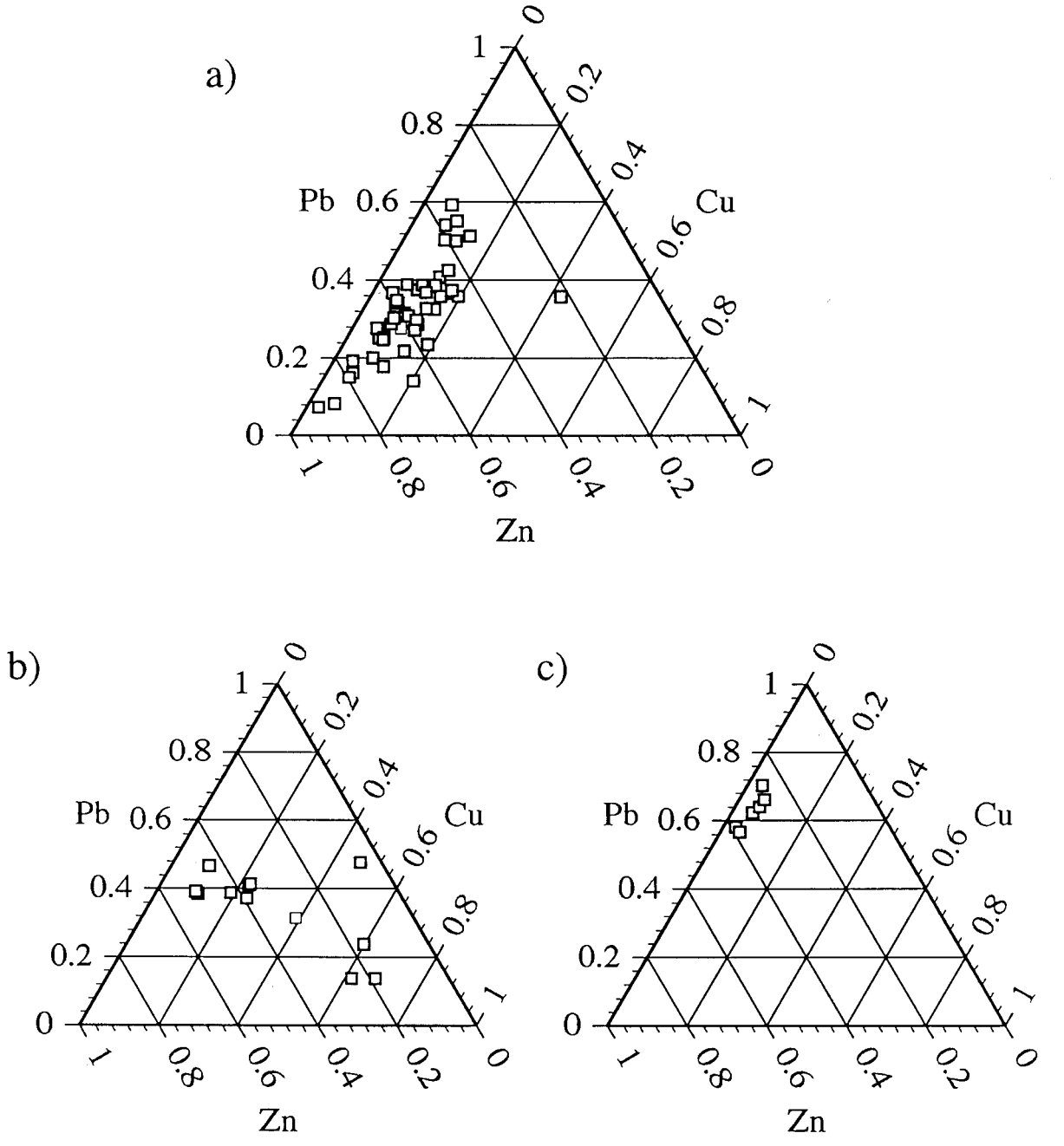

図3-22.鉛、銅、亜鉛の濃度比
a)ウェストフォンナ氷帽氷コア
b)グリーンランド・ダイスリー積雪
c)アルプス・モンブラン表面積雪

4章：結言

本研究では、人間活動による大気汚染、そして氷期ー間氷期サイクル機構に重要な役割を果たすと考えれている陸域環境について研究する上で非常に注目されてるにもかかわらず、その測定の難しさから報告例が少ない氷コア中の微量金属元素に着目し以下の成果を得た。

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に問題となる。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ので、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こ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 年に北極圏スバー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。スバールバル諸島は、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な気候下にあり、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 $\delta^{18}O$ が数回ピークを示すことが分かった。すなわち、$\delta^{18}O$ 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0.35m·water eq. ·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$Al·Fe^{-1}$=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、スバー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、NOx、SOx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ー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、北極圏のスバー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。

謝辞

本研究は総合研究大学院大学数物科学研究科極域科学専攻の課程博士論文として国立極地研究所にて行われた。

本研究を通し、終始熱意あるご指導をしていただいた渡邉興亜教授に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり、適切なご指導、ご助言を頂いた藤井理行教授に深く感謝いたします。

また、研究に対するご指導、ご助言を頂いた神山孝吉助教授、本山秀明助教授、古川晶雄博士、島田亙博士、五十嵐誠博士に深く感謝いたします。

本研究で行った金属や化学成分の分析及び氷コアの化学解析に関して、金森悟名古屋大学名誉教授、金森暢子名古屋大学名誉教授に懇切丁寧にご指導、ご助言を頂きました。深く感謝いたします。

本研究では1995年日本北極圏氷河学術調査隊によって掘削採取された氷コア試料を使用した。試料採取及び処理・解析に際して、ご指導、ご協力を頂いた成田英器北海道大学助教授、ロシア科学アカデミーのSergei Arkhipov博士、地球工学の宮原盛厚氏、山崎哲秀氏、北海道大学地球環境学研究科の松岡健一修士に深く感謝いたします。

また、成田英器助教授には氷コアの解析について、適切なご指導、ご助言を頂きました。重ねて感謝いたします。

本研究で行ったICP-MSによる金属元素の測定方法の研究は、環境庁国立環境研究所地域環境研究グループで行われました。研究の機会を与えて下さいまし

た森田昌敏統括官に深く感謝いたします。また、研究を行うにあたり適切なご指導、ご助言、ご協力を頂いた西川雅高主任研究官、森育子特別研究員、シェフィールド大学の Ahmet E. Eroglu 博士に深く感謝いたします。また、実験を行うにあたり広くご指導、ご援助していただいた鈴木千枝子さん、高田恭子さんならびに実験補佐員の方々に深く感謝いたします。

化学分析は国立極地研究所・大気雪氷成分分析室で行いました。実験のご指導、ご協力をいただいた、小林智子氏、若有祐子氏をはじめ、実験補佐員の方々ならびに事務補佐員の方々に深く感謝いたします。

また、研究ならびに研究生活を行う上で貴重なご助言、ご協力を頂いた岡田格博士、一谷修也修士、高田守昌修士に深く感謝いたします。

最後に、研究生活を送る上で多大な援助をしてくれた家族に感謝します。