



Title	極地氷床における空気包接水和物の生成過程
Author(s)	本堂, 武夫; HONDOH, Takeo; 内田, 努 他
Citation	低温科学. 物理篇, 51, 197-212
Issue Date	1993-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18625
Type	departmental bulletin paper
File Information	51_p197-212.pdf



Takeo HONDOH and Tsutomu UCHIDA 1992 Formation process of clathrate air-hydrate crystals in polar ice sheets. *Low Temperature Science, Ser. A, 51.*

極地氷床における空気包接水和物の生成過程*

本 堂 武 夫

(低温科学研究所)

内 田 努

(北海道大学工学部)

(平成4年11月受理)

Abstract : Structure and nature of clathrate hydrate crystals were summarized. The crystals were formed by a reaction between ice and air under high overburden pressure in the ice sheet, and become more important in the recent study of core analysis. Theoretical consideration was also made for understanding the growth process of the crystals in terms of diffusion kinetics of gas molecules and water molecules. Some implication is given for the distribution of constituents of the air in the ice sheet.

要旨 : 氷床コア解析で最近とみにその重要性を増している空気包接水和物について、その基本的な性質を解説し、氷床における生成過程を理論的に検討する。特に、生成に伴う拡散過程と空気組成気体の分布について考察する。

Key words : clathrate, air-hydrate, ice core, crystal growth

キーワード : クラスレート, 空気水和物, 氷床コア, 結晶成長

I. はじめに

南極やグリーンランドなどの極地の氷床は、過去数万年から数十万年にわたって降り積もった雪が圧密されて氷化したものである。この時、雪粒子の間にある空気が外気と遮断されて氷の中に閉じこめられるために、氷床の水は多数の気泡を含んでいる。したがって、氷床は過去の大気を保存している貴重な存在である。例えば、南極ポストーク基地で採取された深層ボーリング・コアから過去15万年の気温とCO₂濃度の変動が読みとられている。

ところが、氷床中の空気は単に気泡として存在するのではなく、深層部ではクラスレート水

* 北海道大学低温科学研究所業績 第3639号

和物と言われる透明な結晶に変わる。それに伴って、空気組成気体の分布も変化する。このような氷床中の空気の挙動に関する一連の過程が明らかにされるにつれて、水和物結晶は、氷床コア解析における新たな情報源として注目を集めるようになってきた。

この解説では、氷床における空気の挙動という観点から、クラスレート水和物の生成過程の全体像を明らかにしたい。まだ定量的なデータに不満足な部分が多いが、氷床中のクラスレート水和物の生成に関して、現時点で可能な理論的解釈を示す。

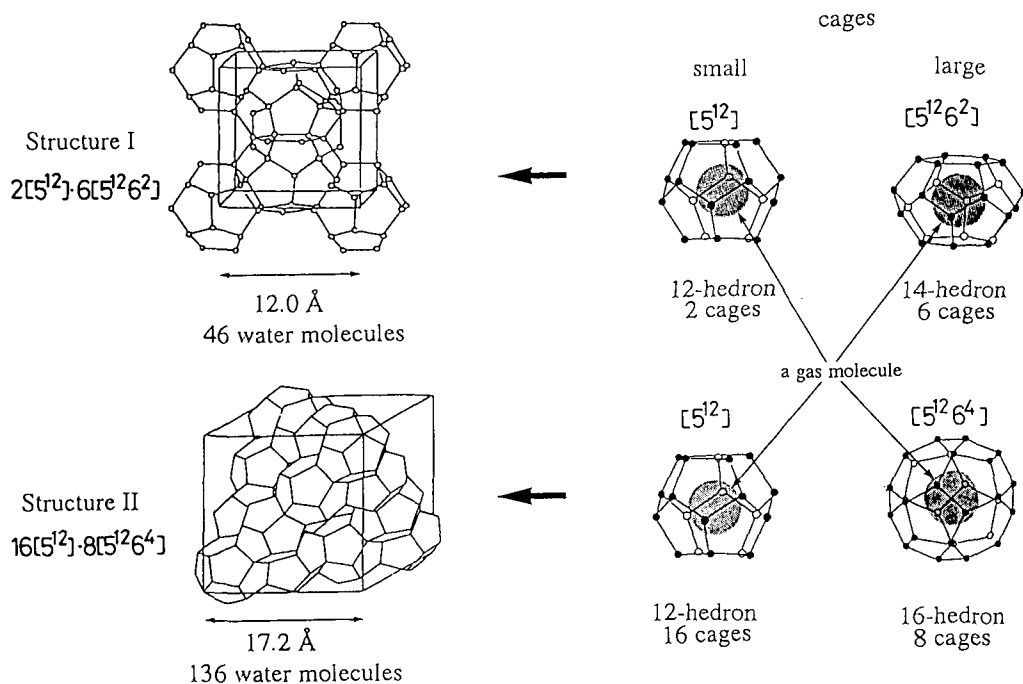
II. クラスレート水和物の基礎

1. クラスレート水和物の結晶構造

分子が作るかご型構造を一般にクラスレート (clathrate: 包接) 構造と呼んでいる。気体水和物の多くがこの構造をとることが知られており、構造名であるクラスレートと物質名であるハイドレート (hydrate: 水和物) を組み合わせて、クラスレート・ハイドレート (包接水和物) あるいはクラスレート水和物と呼ぶ。

かご型構造の骨格を作るのは水分子の水素結合であり、第1図の右側に示す3種の多面体ケージ (cage) が古くから知られている。クラスレート水和物は、このケージの中に他の分子を取り込むことによって生じ、取り込まれる分子をゲスト (guest) 分子、骨格を作る水分子をホスト (host) 分子と呼ぶ。

ケージの特徴を表すために、ケージを構成する多角形の数を使って、次のような記号が使わ



第1図 クラスレート水和物の結晶構造

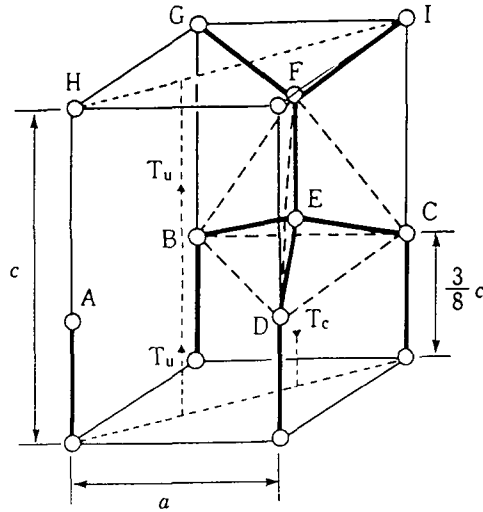
れる。例えば、12面体の場合、正五角形12個で構成されているから、 $[5^{12}]$ と表現される。同様に、14面体と16面体は、それぞれ $[5^{12}6^2]$ 、 $[5^{12}6^4]$ となる。この記号を使うと、ケージを構成する水分子の数も容易にわかる。すなわち、どのケージにおいても各水分子は3個の多角形の頂点にあるから、多角形の角数の総和の3分の1がケージを構成する水分子数である。例えば、16面体の場合、 $(5 \times 12 + 6 \times 4) / 3 = 28$ である。

3種のケージの組み合わせによって、第1図の左側に示すI型とII型の2種類の結晶が作られる。I型は、2個の12面体と6個の14面体で単位胞が構成され、上記の記号では、 $2 [5^{12}] \cdot 6 [5^{12}6^2]$ と表現される。

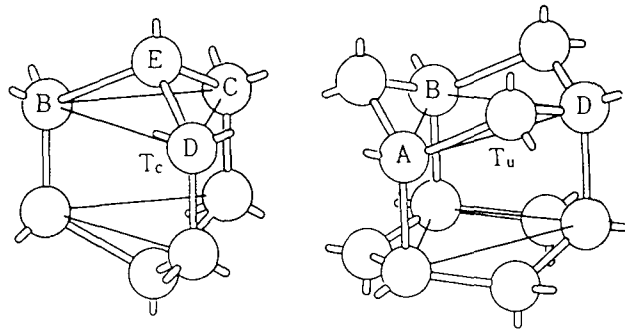
1個の水分子は4個のケージに共有されるから、この単位胞に含まれる水分子の数は、46個である。同様に、II型は、 $16 [5^{12}] \cdot 8 [5^{12}6^4]$ と表され、136個の水分子を含んでいる。第1表に氷とクラスレート水和物の結晶構造パラメータをまとめて示した。氷のケージとは、第2図に示す格子間位置である。氷もクラスレート水和物同様、分子サイズの

第1表 氷およびクラスレート水和物の格子構造パラメータ

	氷 I_h	I型	II型
結晶系	六方晶	立方晶	立方晶
格子定数 (nm)	$a=0.452$ $c=0.736$	$a=1.20$	$a=1.73$
水分子数/単位胞	4	46	136
O-O間距離 (nm)	0.276	0.279	0.279
密度 (Mg/m ³)	0.918	0.796	0.785
ケージ数/単位胞	$T_c: 1$ $T_u: 2$	12-hedra: 2 14-hedra: 6	12-hedra: 16 16-hedra: 8



(a)



(b)

第2図 氷 I_h の格子間位置
 T_c ; capped trigonal site
 T_u ; uncapped trigonal site

キャビティを持っている。氷床中の空気分子の挙動を理解するには、クラスレートだけでなく氷のキャビティ構造も重要である。第2表と第3表に両結晶のキャビティ構造の大きさをまとめて示した。第3表は、隣接するケージを接続するネックの大きさを示しており、拡散のメカニズムを知る上で重要である。

I型とII型の違いは、大きい方のケージが14面体か16面体かという点にある。したがって、大きいゲスト分子はII型、小さいゲスト分子はI型というのが以前の図式であった²⁾。

ところが、最近の構造解析の結果、非常に小さいゲスト分子はII型になることが明らかになった^{3,4)}。すなわち、第4表に示すように、大きい分子と小さい分子はII型になり、中間の分子だ

第2表 氷とクラスレート水和物のキャビティ

	氷 I _h		クラスレート水和物(I型, II型)		
	T _c	T _u	12面体	14面体	16面体
構成分子数	8	6	20	24	28
平均半径 (nm)*	0.279	0.295	0.391	0.433	0.468
キャビティ平均直径 (nm)*	0.28	0.31	0.50	0.59	0.66
分子径/キャビティ径					
He (0.28 nm)	0.82	0.74	0.46	0.39	0.35
H ₂ O (0.28 nm)	1.0	0.90	0.56	0.47	0.42
Ar (0.38 nm)	1.4	1.2	0.76	0.64	0.58
N ₂ (0.41 nm)	1.5	1.3	0.82	0.69	0.62
O ₂ (0.42 nm)	1.5	1.4	0.84	0.71	0.64
CH ₄ (0.44 nm)	1.6	1.4	0.88	0.75	0.67
CO ₂ (0.51 nm)	1.8	1.6	1.02	0.86	0.77

* ケージとそれを構成する水分子(酸素原子)の中心間距離の平均。

** [(平均半径)-[水分子の van der Waals 半径 0.14nm]] の2倍。

第3表 格子間拡散経路の大きさ

	氷 I _h		クラスレート水和物	
	T _u ←→T _u	T _u ←→T _c	五員環	六員環
キャビティ・ネックの直径 (nm)	0.24	0.25	0.10	0.28
分子径/ネック径				
He (0.23nm)	0.96	0.92	2.3	0.82
H ₂ O (0.28nm)	1.2	1.1	2.8	1.0
Ar (0.38nm)	1.6	1.5	3.8	1.4
N ₂ (0.41nm)	1.7	1.6	4.1	1.5
O ₂ (0.42nm)	1.8	1.7	4.4	1.5
CH ₄ (0.44nm)	1.8	1.8	4.4	1.6
CO ₂ (0.51nm)	2.1	2.0	5.1	1.8

第4表 気体水和物の構造と生成パラメータ

ゲスト分子	沸点 (°C)	分子径 (nm)	構造	四重点 Q ₁		四重点 Q ₂		生成温度 T (°C), latm	水和数 n	密度 Mg/m ³	生成熱 (kJ/mole G)	
				T (°C), P (atm)	T (°C), P (atm)	T (°C), P (atm)	T (°C), P (atm)				I+G	W+G
Ar	-185.9	0.38	II	-0.8 87	None	-124	6.2	1.1	0.70	2.80		
N ₂	-195.8	0.41	II	-1.3 141	None	-126	6.0	1.0	0.91	2.96		
O ₂	-183.0	0.42	II	-1.0 109	None	-120	6.1	1.0	0.76	2.82		
CH ₄	-161.5	0.44	I	-0.25 25.4	None	-78.7	5.8	0.92	1.09	3.07		
Xe	-108.1	0.46	I	0.0 1.5	None	-10.4	7.6	1.56	1.38	3.99		
CO ₂	-78.5	0.51	I	-0.1 12.6	10.0 44.4	-55	7.3	1.11	1.37	3.42		
C ₂ H ₆	-88.6	0.54	I	-0.03 5.23	14.7 33.5	-32.0	8.3	0.96	1.5	4.30		
C ₃ H ₈	-42.1	0.63	II	0.0 1.74	5.7 5.45	-11.6	-----	-----	-----	-----		
CCl ₃ F	+23.8	0.64	II	-0.1 0.08	8.5 0.65	+8.5	16.6	1.15	-----	8.46		

けがI型になる。

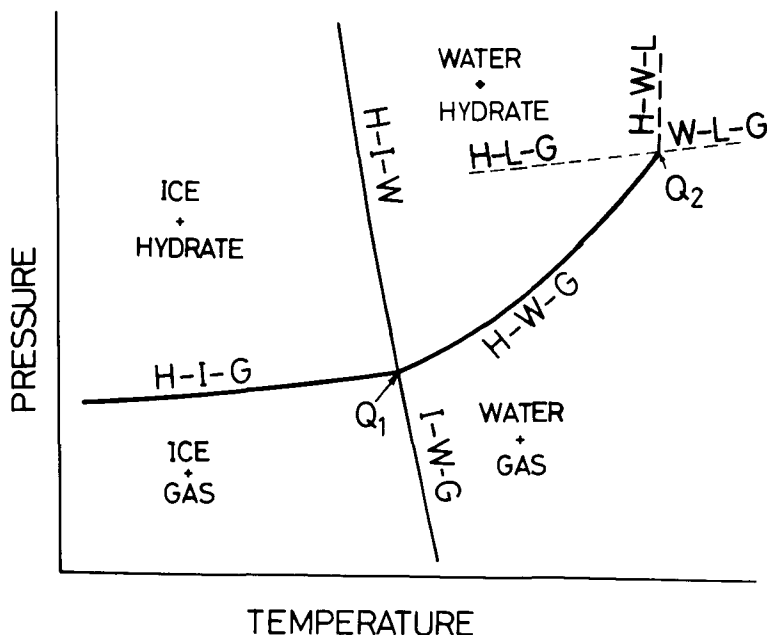
この原因は、キャビティとゲストの大きさに最適な関係があることによるものである。これを見るために、分子の van der Waals 径とキャビティ径の比を第2表と第3表に示した。中間の分子は12面体では窮屈で14面体と強い相互作用をしI型になり、小さい分子は12面体と強い相互作用をし、12面体を多く含むII型になる。これに加えて、II型のホスト格子の方が四面体配置に無理がなく、エネルギー的に有利であることが小さいゲスト分子の水和物をII型にする。

また、従来7Åより大きい分子は、クラスレートにならないとされてきたが、最近になって、メチル・シクロヘキサンなどの7Åを超える分子をゲストとするクラスレート水和物が合成されるようになった。この構造は、20面体ケージ [5¹²6⁸] を含む六方晶形の新たなクラスレート水和物であり、H型と名づけられている⁵⁾。

2. 気体-水系の相図

クラスレート水和物は高圧下でのみ安定に存在し得る結晶であり、ある圧力以下では、気体と水（氷）に分離してしまう。この転移点の圧力は解離圧と呼ばれ、温度に依存する。また、解離圧はゲスト分子が大きいほど低下し、フロンガスなどでは温度を下げるだけで大気圧下で安定である。

第3図に、気体-水系のP-T相図を概念的に示した。四重点Q₁は、水・氷・ガス・水和物の共存点であり、Q₂は水・ガス・液化ガス・水和物の共存点である。空気組成気体と数種の気



第3図 気体-水系のP-T図

各領域の成分は水が気体より多い場合に対応している

体に対して、四重点、水和数、密度および生成熱を第4表に示した。水和数とは、ゲスト分子 M の水和物の分子式を $M \cdot nH_2O$ と表した時の n である。ゲスト分子はホスト格子に吸着された状態にあり、 n は化学量論的な値ではない。

氷床中の水和物を考える場合、相線 H-I-G が重要である。解離圧を $P_k(\text{atm})$ 、絶対温度を $T(\text{K})$ とすると、この相線は

$$\ln P_k = a - b/T \quad (1)$$

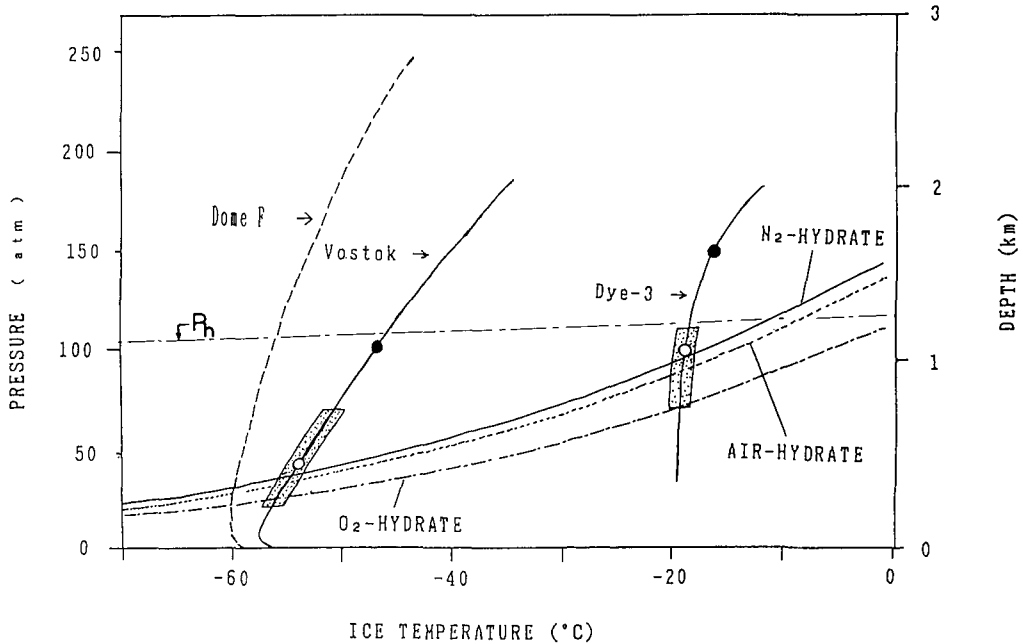
と表される。第4表には、 $P_k=1 \text{ atm}$ の時の T の値も載せた。

III. 氷床中のクラスレート水和物

1. 氷床における解離圧曲線

氷床における水和物の生成条件を見るために Shoji and Langway⁶⁾ にならって、 N_2 、 O_2 およびその混合物である空気の水和物の解離圧曲線を代表的な氷床の垂直温度プロファイルと共に第4図に示した。各温度プロファイルについている点を施した範囲は、フラクチャーゾーン (fracture zone) を示しており、この領域のコア氷は極めて壊れ易い。また、白丸は顕微鏡で観察できるほどの大きさの水和物が見いだされた深さであり、黒丸の地点ですべての気泡が消失して水和物に変わっている。

この図から、ダイスリーでもポストークでも、ほぼ N_2 水和物の解離圧に相当する深さで水和



第4図 氷床の垂直温度プロファイルとクラスレート水和物の解離圧曲線
 P_h は、水和物中と同じゲスト分子濃度をもつ気体の圧力

物が発生し初め、遷移を完了するのに、深さにして数百 m, 時間にして数千年から数万年もかかっている。このような長時間を要する理由は、次節で述べるように、水和物結晶の核生成が極めて起こり難いことによる。

また、水和物の生成が活発になると共にフラクチャゾーンが終息することにも注目すべきである。この領域における氷の破壊は、掘削によって外圧が解放された時に、気泡の内圧が高いために生ずる。したがって、深部のコアほど破壊し易くなる。ところが、水和物を氷体内に維持するための圧力は解離圧よりもはるかに低いので、むしろ深部の氷は、温度さえ低く保たれていれば、安定である。簡単に言うと、水和物の生成は氷床コアの内圧を平均的に低下させる。もちろん、水和物が発生していない気泡の内圧は深さと共に増加するが、破壊を決定づけるのは気泡の内圧と平均間隔であり、平均間隔は水和物の生成と共に急激に減少し、破壊が抑制される。また、フラクチャゾーンの始まりが、ポストークの方がダイスリーよりも浅いのは、温度が低いために氷が brittle になっている（塑性変形による応力緩和が生じ難くなっている）ためと考えられる。

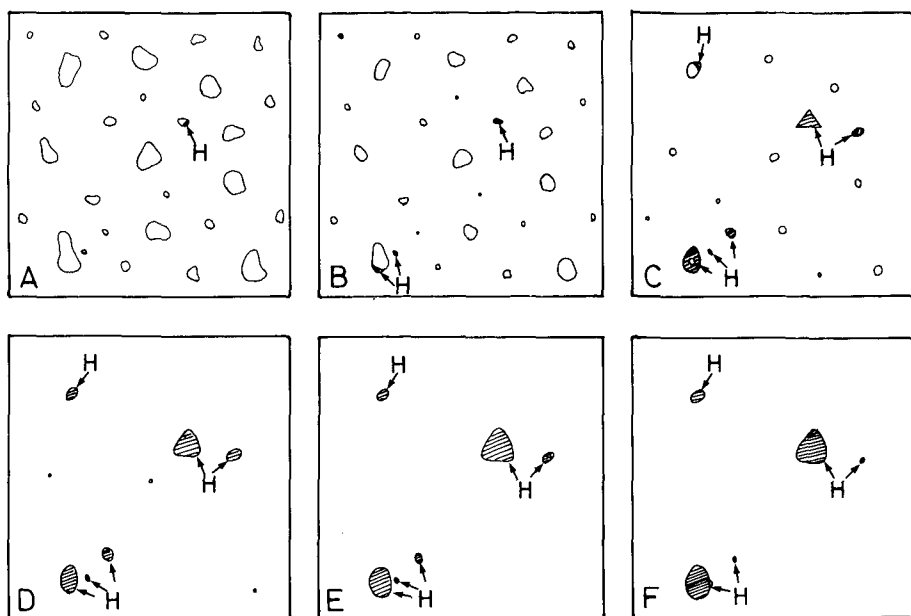
第 4 図の直線 P_h は、水和物中のゲスト分子濃度と同じ濃度の気体を得るために必要な圧力であり、 $P_h = kT/\Omega_g$ である。ただし、 Ω_g は水和物中のゲスト分子密度の逆数(分子容)であり、これを温度・圧力に依らない定数 ($2.7 \times 10^{-28} \text{m}^3$) と仮定した。ポストークでは、 P_h 以下の圧力で水和物の生成が終っているのに対して、ダイスリーの生成域はこの圧力を超える深さに及んでいる。すなわち、ダイスリーの約 1200 m 以深では、元の気泡よりも大きな水和物が生ずる。ただし、氷の体積を含めた全系としては、体積は減少する。

2. 気泡の消失と水和物の生成

第 4 図の白丸から黒丸の間では、気泡が減少して水和物が増加する。この過程は、気泡の表面における水和物の核生成とその後の結晶成長の 2 つの過程からなる。それぞれの過程の頻度・速度の定量的なデータはまだ不十分であるが、全過程のアウトラインは把握できている。

第 5 図に一連の過程を模式的に示した。まず、氷体内に閉じこめられた気泡は、圧力の増加と共に収縮し (A→B)、解離圧より十分高い圧力で一部の気泡に水和物の核が発生し (B)、それが成長して気泡を水和物に変える (B→C→D)。この核生成以後の B から D に至る結晶成長過程は、比較的短い時間で進行するが、核発生頻度が非常に低いので、気泡と水和物の共存状態が広い深度範囲で存在する。したがって、気泡から水和物に向かう空気分子の拡散が生じ、水和物の多くは希薄環境相からの結晶成長時に特有な多面体の外形を持つ単結晶となる (C) 7)。

全ての気泡が消滅した後、単結晶の角がとれて丸みを帯びると共に、水和物のサイズ分布が大きい方へ徐々にずれる (D→E→F)。これは、小さい結晶が消滅あるいは移動合体することによって、大きい結晶をさらに大きくする粗大化過程である。前半の成長の駆動力は、気体分子の気泡状態と水和物状態の化学ポテンシャルの差である。気泡が消滅した後の成長は、氷と水和物の界面張力を駆動力として、小さい結晶が収縮・消滅する過程である。以下に、各生成過程をもう少し詳しく見てみよう。

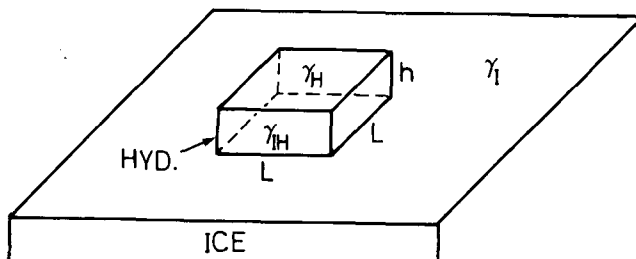


第5図 氷床における気泡の収縮とクラスレート水和物の生成

A→B→C→D：気泡の収縮と水和物の核生成。核生成頻度は極めて低い。氷を通して気体分子が供給される時、多面体の単結晶が成長する（C）
 D→E→F：水和物結晶の粗大化。氷と水和物の界面エネルギーを駆動力として、極めてゆっくり進行する

3. 水和物結晶の核生成

第6図に氷の表面に発生した水和物結晶のクラスターを模式的に示した。温度を T ，ゲスト分子気体の圧力を P とし，氷および水和物の表面エネルギーをそれぞれ γ_i ， γ_H ，氷と水和物の界面エネルギーを γ_{iH} とした。大きさ $L \times L \times h$ のクラスターの発生による自由エネルギーの変化 ΔG は，



第6図 氷表面におけるクラスレート水和物の核生成

γ_i ：氷の表面エネルギー（ $\sim 100 \text{ mJ/m}^2$ ），
 γ_H ：クラスレート水和物の表面エネルギー（ $\sim 100 \text{ mJ/m}^2$ ），
 γ_{iH} ：氷とクラスレート水和物の界面エネルギー（ $\sim 60 \text{ mJ/m}^2$ ）

$$\Delta G = -(L^2 h / \Omega_g) \Delta \mu_g - (L^2 h / \Omega_w) \Delta \mu_w + L^2 \Delta \gamma + 4 L h \gamma_H \tag{2}$$

と表される。ここで， $\Delta \gamma = \gamma_H + \gamma_{iH} - \gamma_i$ であり， Ω_g ， Ω_w はそれぞれ水和物中のゲスト分子と水

分子の分子容 ($\Omega_g = 2.7 \times 10^{-28} \text{m}^3$, $\Omega_w = 3.75 \times 10^{-29} \text{m}^3$) である。また、 $\Delta\mu_g$ と $\Delta\mu_w$ は、それぞれ、気体分子の気体状態と水和物状態での化学ポテンシャルの差、および水分子の水状態と水和物状態での化学ポテンシャルの差である。前者は、

$$\Delta\mu_g = kT \ln(P/P_k) \quad (3)$$

と表される。後者は、過冷却度 $\Delta T = T_k - T$ を用いて、

$$\Delta\mu_w = l_{\text{H}} \Delta T / T_k \quad (4)$$

と表される。ただし、 l_{H} は氷から水和物に変わるときの水分子1個あたりの潜熱である。

(4) 式は、(1) 式を用いて圧力の関数として、次のように書き直すことができる。

$$\Delta\mu_w = (l_{\text{H}} T / b) \ln(P/P_k) \quad (5)$$

また、 ΔG を最も小さくするクラスターの形が $h/L = \Delta\gamma / 2\gamma_{\text{H}}$ であること⁸⁾を利用して、(2) 式を L で微分すれば、臨界核の大きさ L_c とエネルギー障壁 ΔG_c を以下のように得る。

$$L_c = \frac{4\gamma_{\text{H}}}{(kT/\Omega_g + l_{\text{H}} T/b\Omega_w)} \quad (6)$$

$$\Delta G_c = \frac{16\gamma_{\text{H}}^2 \gamma_{\text{H}}}{[(kT/\Omega_g + l_{\text{H}} T/b\Omega_w) \ln(P/P_k)]^2} \quad (7)$$

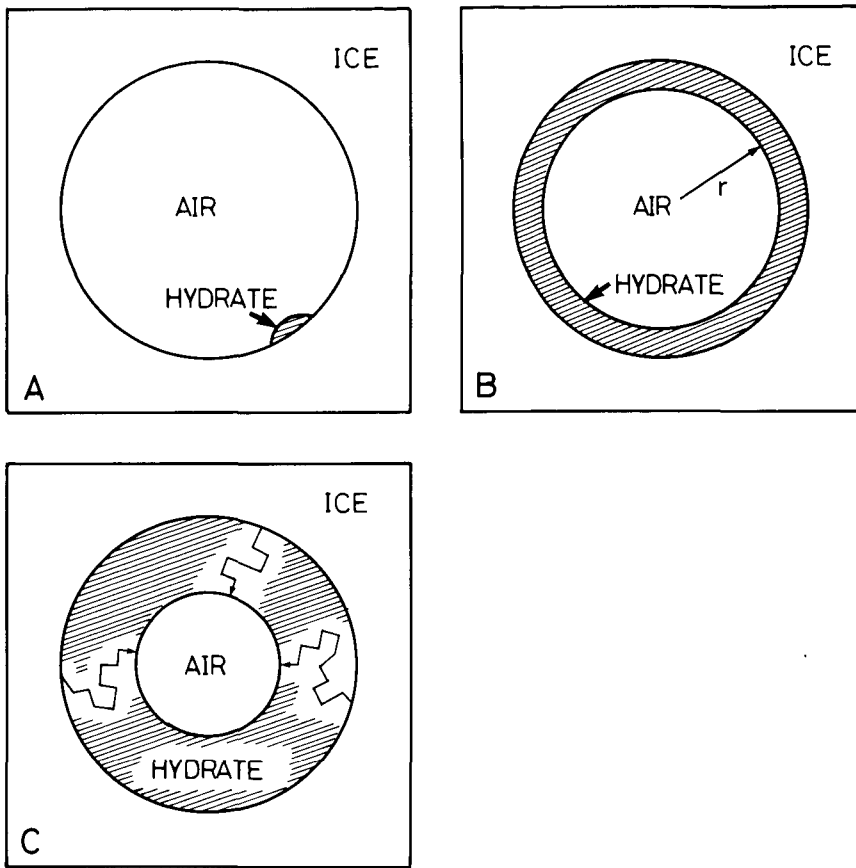
ただし、 $\gamma_{\text{H}} = \gamma_1$ と近似した。

第4図に示されている水和物の生成範囲を(6)、(7)式に代入すると、 L_c として最低でも 30 nm、 ΔG_c としては数百 eV 以上という極めて大きなエネルギー障壁を超えなければならないことになる。これでは、到底核発生は起こり得ず、事実と反する。池田の実験⁹⁾によると、 -3°C 、過飽和比 $P/P_k = 2.4$ 、16 日間で気泡 1000 個に 5 個の割合で、水和物が発生している。これから逆算すると、 ΔG_c は上記の値より 2 桁から 3 桁小さいことになる。このように、実際の核生成頻度は理論的予測よりもはるかに大きい。しかし、それでも氷床中で核生成が完了するのに数千年から数万年もかかる。

4. 気泡の水和物への遷移過程

第5図の過程 A → B → C をもう少し詳しく見ると第7図のようになる。まず、気泡の表面に水和物の核が発生し (A)、短時間の内に気泡の表面を覆う (B)。次に、その厚さを増す (B → C)。高圧力下での顕微鏡観察では、氷と水和物の界面はほとんどその形を変えずに内部でのみ成長が生ずることが確認されている¹⁰⁾。すなわち、水和反応は主として気体と水和物の界面で生じていると考えられ、第7図の C に示すように、水分子が水和物中を拡散して水和物表面に供給されなければならない。この拡散過程が、成長の律速過程であろう。

結晶中の拡散は、点欠陥の移動によって生ずる。クラスレート構造中の自己拡散のメカニズムは良く分かっていないが、氷と同じく格子間機構で生ずると仮定して以下の議論を進める。議論の本質的な部分は、空孔機構であっても同様に成立する。



第7図 気泡から水和物への遷移過程

気泡表面における水和物の核発生 (A) とそれに引き続く表面に沿う成長 (B)。氷から水和物を通して供給される水分子が、気体-水和物界面で気体と反応して水和物結晶を成長させる

水和物表面では、新たな水和物の生成のために、水分子が内部から表面に移動する。すなわち、SI (Self-Interstitial: 自己格子間分子) の濃度 N が、表面近傍で熱平衡濃度 N_e より低くなる。この時、表面での水和反応が SI の拡散よりも十分速ければ、新たな生成層と内部との間に SI の平衡状態が成り立つ。すなわち、 $\Delta\mu_w + \Delta\mu_{SI} = 0$ 。 $\Delta\mu_w$ は (5) 式と同じであり、 $\Delta\mu_{SI}$ は N が平衡濃度からずれることによる化学ポテンシャルの変化である。

$$\Delta\mu_{SI} = kT \ln(N/N_e) \quad (8)$$

また、氷結晶中の拡散の方が水和物中よりも速いから、水和物と氷の界面では、SI の平衡濃度が保たれていると考えてよい。

以上の条件の下で、成長速度 dr/dt は次のように表される。

$$\frac{dr}{dt} = \frac{r_0}{r(r_0 - r)} \Omega_w D_x (N - N_e) \quad (9)$$

ここで、 D_x は水和物中の SI の拡散係数である。平衡条件から (5) 式と (8) 式が等しいと置いて、(9) 式から N を消去すると、次の速度式を得る。

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{r_0 D_H l_{HH}}{r(r_0 - r) kbP} (P - P_k) \quad (10)$$

ただし、

$$D_H = \Omega_w D_x N_e \quad (11)$$

は、水和物中の水分子の自己拡散係数である。また、(10) 式の導出において、 $l_{HH}/kb \ll 1$ として近似を用いた。

また、水和物の成長によって、気泡の内圧 P が変化するが、これは P_h を用いて次のように表される。

$$P = P_h - (P_h - P_0)(r_0/r)^3 \quad (12)$$

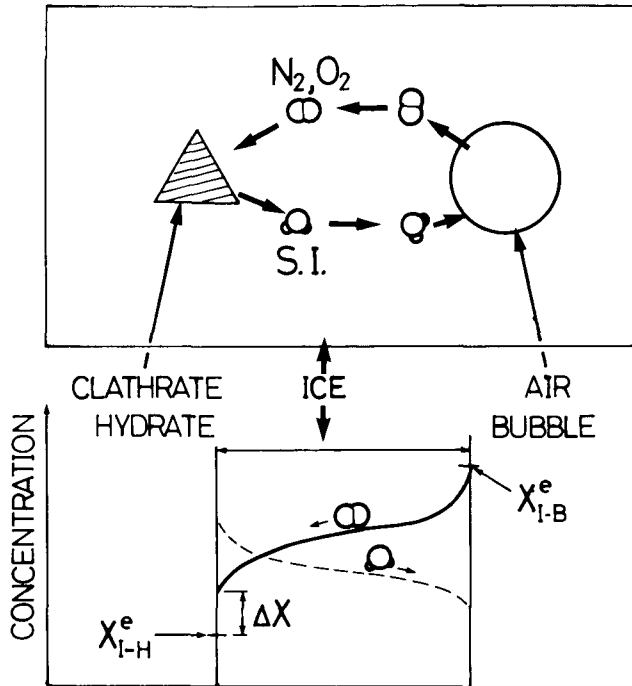
ここで、 r_0 と P_0 は、水和物の生成が始まった時の気泡の半径と内圧である。

(10)、(12) 式から以下のことが言える。

- (1) r の変化があまり大きくない範囲では、成長速度が過飽和量 $P - P_k$ に比例する。
- (2) 成長速度の測定から水和物中の水分子の拡散係数 D_H を求めることができる。
- (3) P_0 が P_h より低い場合(ポストークの場合)、水和物の成長に伴って内圧が下がり、成長速度も遅くなる。しかし、実際の遅い成長過程では、氷および水和物の塑性変形によって、内圧はほぼ一定に保たれると考えられる。
- (4) P_0 が P_h より高い場合(ダイスリーの場合)、水和物の成長に伴って内圧が上がり、加速度的な成長をすることが予想される。しかし、内圧の上昇によって、内部から外へ向かう気体の拡散が生ずる。その結果、氷と水和物の界面での水和反応が活発になり、元の気泡よりも大きな水和物が生成されることが考えられる。
- (5) 高温 (-10°C 以上) では、第 4 図から分かるように常に (4) の条件になる。

5. 孤立した水和物結晶の成長

状況を簡単にするために、第 7 図 C で、真ん中が水和物、それを囲む斜線部が氷、一番外側が空気と考え、前節の議論がほぼそのまま適用できる。(10) 式の D_H を氷の自己拡散係数あるいは氷結晶中の空気分子の拡散係数とすればよい。ただし、第 8 図に示したように、界面で空気分子の過飽和が必要となるはずであり、これの見積りと空気分子の拡散係数の実測値がないことが残された問題である。前者は、3 節と同様の議論が可能であるが、氷中の気体の固溶濃度のデータが必要である。また、実際は点在する気泡を空気の供給源として、点在する水和物が成長するのであるから、もっと複雑な拡散場を解く必要がある。



第8図 孤立した水和物結晶の成長⁷⁾

X_{I-B}^e ; 気泡と平衡にある氷結晶中の気体濃度

X_{I-H}^e ; 水和物と平衡にある氷結晶中の気体濃度

S.I.; Self-Interstitial (H₂O)

$X_{I-B}^e > X_{I-H}^e$ であるために水和物に向かう気体の拡散流が生ずる

気泡が消滅した後の成長過程も上記と同様の取扱いが可能である。この場合、水和物は界面張力によって、 $2\gamma_{IH}/r$ の収縮力を受ける。すなわち、水和物の周りの水中の気体濃度は、小さい水和物ほど大きくなる。したがって、第7図Cにおいて、一番内側を水和物としてそれ以外はすべて氷とし、 $r=r_0$ の外側では点在する微小な水和物から放出される気体によって一定の濃度が保たれるとすればよい。この場合も、上記と同じ問題が残っている。

6. 氷結晶における気体の拡散

氷結晶中の気体の拡散係数は、まだほとんど測定されていないが、He¹²⁾と空気¹³⁾および自己格子間分子(SI)^{14,15)}の平衡濃度と拡散係数が第5表のように得られている。特に、強調しておきたいことは、氷結晶中で優勢な点欠陥は空孔ではなくSIであること、および自己拡散はSIに支配されていることである^{14~16)}。

気体の拡散機構については、ほとんど分かっていないが、次のことがその機構を知る手がかりになる。もし、空孔機構で拡散するならば、気体分子の拡散係数 D_g は、気体分子の空孔へのジャンプ頻度 Γ_{gv} 、ジャンプ距離 λ_{gv} および空孔濃度 c_v を用いて、次のように表される。

$$D_g = \alpha_{gv} \Gamma_{gv} \lambda_{gv}^2 c_v \tag{13}$$

ここで、 α_{gv} は等価なジャンプ経路の数である。一方、格子間機構の場合は、

$$D_g = \alpha_{gi} \Gamma_{gi} \lambda_{gi}^2 \tag{14}$$

となって、点欠陥の濃度とは無関係になる。ただし、自己拡散係数の場合は、 c_i が掛かることに注意されたい。

Γ_{gv} も c_v も正確な値は分からないが、 c_v は SI の平衡濃度より小さい ($< 10^{-6}$) ことは確かであり、 Γ_{gv} はオーダーとして 10^{10}s^{-1} 程度と考えられる。したがって、He の拡散係数は空孔機構では説明

し得ない大きな値であり、格子間機構と考えるのが妥当である。第5表の空気(N₂)についても同様である。CO₂ については、その拡散係数がこれらよりも何桁も小さいということしか分かっていないので、はっきりしたことは言えないが、その分子サイズから考えても空孔機構による拡散の可能性はある。いずれにせよ、空気組成気体の中で、Ar, N₂, O₂ が選択的に拡散移動し、CO₂ が取り残される可能性は大きい。

第5表 氷結晶における Self-Interstitial (S.I.) および気体の拡散係数

気体分子	平衡濃度 (モル比) 形成エネルギー	拡散係数 活性化エネルギー
S.I. (H ₂ O)	2.8×10^{-6} 0.40 eV	$2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 0.16 eV
He	$\sim 10^{-6}$ $\sim 0 \text{ eV}$	$2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Air (N ₂)	両者の積	$\sim 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$

7. クラスレート水和物におけるゲスト分子の拡散

クラスレート水和物中のゲスト分子の拡散については、測定データは皆無であるが、第2表と第3表を使って簡単な議論をしてみよう。

まず、キャビティの収容能力をゲスト分子径との比¹⁷⁾で表した第2表を見て頂きたい。この表で一番大きな CO₂ でも、その直径は12面体キャビティと同程度である。したがって、これらの分子は、全てのケージに入り得る。しかし、相互作用の大きさは分子の大きさと形に依存する。計算によると、CO₂ は12面体ケージの53%、14面体ケージの88%を占有する¹⁸⁾。すなわち、12面体との相互作用は弱いということである。

これに対して、N₂, O₂ の場合は、第6表に示すように、12面体の80%、16面体の75%を占有する。すなわち、N₂, O₂ にとって12面体はちょうど良い大きさであり、16面体はむしろ

第6表 グリーンランド氷床中の空気包接水和物の構造

結晶構造	II型
格子定数	17.21 Å
ケージ占有率	
12面体	0.8
16面体	0.75
空気分子の数密度	$3.7 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$
水分子の数密度	$2.67 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$
水和数	7.2
組成比 N ₂ /O ₂	1.6-1.9
密度	$0.98 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-2}$

*測定温度 -30℃

ろ大き過ぎるということである。実際、16面体中の N_2 , O_2 は、ケージの中心を離れた位置に安定位置をもつことが分かっている^{4,20)}。

つぎに、ケージ間のジャンプについて考えてみよう。第3表から分かるように、五員環のキャビティ・ネックは非常に細く、氷結晶中の格子間ジャンプよりもはるかに通過し難い経路であることが分かる。すなわち、12面体に包接されたゲスト分子は、五員環構造を崩さない限り、ケージの外へ出ることはできそうにない。

これに対して、六員環の方は、通り易さに違いはあるが、この表のすべての分子が通過可能であろう。したがって、ゲスト分子の拡散は六員環を通るジャンプによって生ずると考えられる。そうすると、この拡散係数は、(13)式の c_v を $(1-\theta)$ で置き換えた形式で表される。ただし、 θ は大ケージ (14面体あるいは16面体ケージ) の占有率であり、 c_v が 10^{-6} 以下であるのに対して、 $(1-\theta)$ は 0.1-0.2 という大きな値であり、大きな拡散係数をもたらす。

II型の場合は、16面体同士が六員環を接して3次的につながっており、任意の方向への拡散が可能である。ところが、I型では、14面体が直線状につながっており、この経路のみでは、単位胞の稜と平行な方向の1次的な拡散しか許されない。したがって、I型で3次的な拡散が生ずるためには、宿主格子の空孔が関与するか、五員環を一時的にでも切断する必要があり、II型に較べて、はるかに小さい拡散係数にならざるを得ないと推定される。

8. 空気組成気体の弁別

3節から5節までの水和物の生成過程の説明では、空気を1種類の気体として扱った。しかし、いままで述べた水和物の生成過程からもわかるように、気泡中の気体そのまま水和物に変わる訳ではない。氷および水和物を通した拡散過程が関与しており、これは気体の種類に依存するはずである。また、解離圧の違いはケージと気体の相互作用の大きさの違いであり、元の大気組成がそのまま水和物中に保存されるとは考えられない。

一般に、解離圧 P_A の気体 A と P_B の気体 B の混合気体の解離圧 P_{AB} は、それらの濃度(モル分率)を X_A , X_B とすると、

$$P_{AB} = X_A P_B + X_B P_A \quad (15)$$

で与えられる。第4図の空気の解離圧曲線は、 N_2 と O_2 だけを考慮して、(15)式を適用した結果である²¹⁾。

氷床中の水和物は、II型であることが確かめられている⁴⁾。I型である CO_2 は N_2 , O_2 よりもはるかに低い解離圧を持つが、上に述べた理由によって、分圧の低い CO_2 は水和物の生成にほとんど寄与しない。I型の水和物が生成されるためには、 CO_2 が大幅に濃縮される必要がある。ただし、 N_2 , O_2 によって生成されたII型の水和物中に CO_2 が取り込まれることは大いにあり得ることである。

6節で述べたように、氷結晶中の空気の拡散で、 CO_2 が取り残されるとすると、第5図の $B \rightarrow C \rightarrow D$ の過程では、先に浅い所で発生した水和物では、 CO_2 が希釈され、深部で発生した水和物では逆に濃縮されることになる。さらに、ほとんど全ての N_2 と O_2 が抜けてしまった気泡

では、I型のCO₂水和物を生成するのに十分な条件になり得る。例えば、ポストークの温度では、CO₂の解離圧は約1気圧であり、深度400 m付近でCO₂濃度が数%に達すると、これが可能となる。このためには、N₂とO₂の99%が抜ける必要がある。この場合でも、直径数 μm の結晶が得られるから、顕微鏡で観察できるし、強力なX線を使えば構造解析も可能である。

このように、氷床中の空気組成は水和物の生成によって様々に変化すると考えられる。これが現在行われているコア解析にどのような影響を与えているか、また、どんな新たな解析法が考えられるか、という点については、稿を改めて議論したい。

IV. おわりに

以上述べたように、氷床における空気包接水和物の生成過程のアウトラインは理解できるようになった。定量的な測定は、困難を極めながらも進行中であり、やがて全体を定量的に記述できるようになろう。しかし、われわれは、この研究を水和物生成のメカニズムの解明で終わらせるつもりはない。これを氷床コア解析の重要な柱に育てたいと目論んでいる。

というのも、ポストークコアに含まれる水和物の解析が進むにつれて、水和物の重要性が明らかになってきたからである。最も重要な点は、水和物の平均体積が水素同位体組成 δD と極めて良い相関を示し、新たな温度指標となり得ることである。しかも、その分布が関与していると思われる細かい層構造も見いだされている。すなわち、従来の同位体組成の測定では、不可能であった短周期の気候・環境変動を再現できる可能性がでてきたのである。また、大気組成の復元に関しては、水和物は測定の信頼性に関わる重要な存在であり、これを解析する新たな非破壊測定法の可能性もある。

前節で述べたように、水和物の生成がなければ、コア氷は深くなるほど壊れ易くなり、コア解析どころかコアを大気圧下に取り出すことさえできなかったであろう。いわば、水和物は天恵の物質である。これを粉碎・融解して分析する前に、可能な限りの情報を引き出してこの天恵に少しでも報いたいというのが、われわれの念願である。

ここで紹介した研究の発端は、庄子仁博士（現富山大）がダイスリーの掘削現場で、クラスレート水和物の結晶を発見したことにあり、同氏にはその後コア試料の搬送や結果の討論において多大のご尽力を賜った。ここに記して感謝いたします。また、ポストーク・コアの入手と解析に関しては、P.Duval博士（フランス、LGGE）とV.Ya.Lipenkov博士（ロシア、AARI）のご好意に負うところ大であり、両氏に深甚の謝意を表します。

また、本解説の内容は、北海道大学工学部において行われた研究を基にまとめたものであり、同大学東見名誉教授および前晋爾教授、東信彦博士（現長岡技術科学大）、ならびに直接実験に携わった多くの学生・大学院生に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Lorius, C., Jouzel, J., Ritz, C., Merlivat, L., Barkov, N.I., Korotkevich, Y.S. and Kotlyalov, V.M. 1985 A 150,000 Year climatic record from Antarctic Ice. *Nature*, **316**, 591-596.

- 2) Davidson, D.W. 1973 Clathrate hydrates. *In Water - A comprehensive treatise -* (F. Franks, ed. Plenum N.Y.), Vol.2, chap.3, 142.
- 3) Davidson, D.W., Handa, Y.P., Ratcliffe, C.I. and Tse, J.S. 1984 The ability of small molecules to form clathrate hydrates of structure II. *Nature*, **311**, 142-143.
- 4) Hondoh, T., Anzai, H., Goto, A., Mae, S., Higashi, A. and Langway, C.C. 1990 The crystallographic structure of the natural air-hydrate in Greenland Dye-3 deep ice core. *J. Incl. Phenom. Recogn. Chem.*, **8**, 17-24.
- 5) Davidson, D.W., Gough, S.R., Handa, Y.P., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A. and Tse, J.S. 1987 Some structural studies of clathrate hydrates. *J. Phys. Paris*, **48**, C 1, 537-542.
- 6) Shoji, H. and Langway, C.C. 1982 Air hydrate inclusions in fresh ice core. *Nature*, **298**, 548-550.
- 7) 本堂武夫 1989 氷床深部におけるクラスレート水和物単結晶の成長過程. 結晶成長学会誌, **16**, 149-161.
- 8) Chernov, A.A. 1984 *Modern Crystallography III Crystal Growth* (Springer-Verlag, Berlin) 64-70.
- 9) 池田哲也 1992 Air-hydrate の生成に及ぼす静水圧効果. 北海道大学工学部卒業論文.
- 10) Uchida, T., Hondoh, T., Mae, S., Duval, P. and Lipenkov, V.Ya. 1992 In-situ observations of growth process of clathrate air-hydrates under hydrostatic pressure. *In proc. of Int. Symp. on Physics and Chemistry of Ice* (Maeno, N. and Hondoh, T. eds., Hokkaido Univ. Press, Sapporo), 121-125.
- 11) Uchida, T., Hondoh, T., Mae, S., Duval, P. and Lipenkov, V.Ya. 1992 Air-hydrate crystals in deep ice core samples from Vostok station, Antarctica. *J. Glacio.* (in press).
- 12) Haas, J., Bullemer, B. and Kahane, A. 1971 Diffusion de l'hélium dans la glace monocristalline. *Solid State Commun.*, **9**, 2033-2035.
- 13) 内田 努 1993 極地氷床中に存在する空気包接水和物結晶の分布と生成過程に関する研究. 北海道大学工学部博士論文.
- 14) Goto, K., Hondoh, T. and Higashi, A. 1982 Experimental determination of the concentration and the mobility of interstitials in pure ice crystals. *In Proc. Yamada Conf. V on Point defects and defect interactions in metals.* (Takamura, J., Doyama, M. and Kiritani, M. eds., Univ. Tokyo Press, Tokyo), 174-176.
- 15) Goto, K., Hondoh, T. and Higashi, A. 1986 Determination of diffusion coefficients of self-interstitials in ice with a new method of observing climb of dislocations by X-ray topography. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 351-357.
- 16) 本堂武夫 1992 氷結晶中の格子間分子. 応用物理, **61**, 835-838.
- 17) Sloan, E.D. 1990 *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (Marcel Dekker, N.Y.) pp.641.
- 18) McKoy, V. and Sinanoglu, O. 1963 Theory of dissociation pressure of some gas hydrates. *J. Chem. Phys.*, **38**, 2946-2956.
- 19) 安斉豪格 1989 天然 air-hydrate の結晶構造解析. 北海道大学工学部修士論文.
- 20) Tabata, J., Kawamura, K., Goto, A. Hondoh, T. and Mae, S. 1992 A molecular dynamics study on structural stability of clathrate hydrate crystals. *In Proc. 2nd Int. Conf. on Computer Applications to Materials and Molecular Science and Engineering.*(in press).
- 21) Miller, S.L. 1969 Clathrate hydrates on air in Antarctic ice. *Science*, **165**, 489-490.