

# 粉粒体中のクラスレートハイドレートの観察

Observation of lens-like formation of THF hydrate in monosized powder during directional cooling

渡辺晋生

Kunio WATANABE

**はじめに** 土壌が一方向から凍結すると、土壌水が土粒子を吐きだしながら純粋な氷の塊(アイスレンズ; IL)として析出することがある。IL を伴う凍上現象は、ときに地盤を数 10 cm も隆起させるため、農地の灌漑排水系の破壊、法面の崩壊、地耐力の低下、植物の抜根など様々な凍害をもたらす。そこで筆者らはこれまで、凍上現象の基礎機構解明を目的に一連の一方向凍結実験を行い、モデルを提唱してきた<sup>1)</sup>。

ところで、永久凍土や海底下の土中にはメタン等の多量の温室効果ガスがハイドレートの形で存在している。近年、土のような粉粒体中のハイドレートの形成・解離機構の解明が、地球温暖化対策や新エネルギー利用などの見地から求められている。そこで本研究では、土壌凍結や凍上現象に関する知見や実験手法を、土中におけるクラスレートハイドレートの形成機構解明に応用することを目的とする。

**試料と方法** 試料には、土壌の代わりに粒径の揃ったガラス粉粒体(直径 2.2 $\mu$ m)とテトラヒドロフラン(THF)水溶液の混合物を用いた。ガラス粉粒体の表面状態や組成は、先によく調べられている<sup>1)</sup>。また、THF は常圧下でモル比 THF:H<sub>2</sub>O = 1:17 の II 型ハイドレートを形成することが知られている。

ガラス粉粒体を THF 溶液(モル比 1:17)で飽和し、70 $\times$ 20 $\times$ 3 mm<sup>3</sup> のガラスセルに詰めた。試料の含水比は 60~120% である。セルは初期温度 5 $^{\circ}$ C にならした。ここで、セルを一方向冷却装置に設置し、冷却した。試料内の温度勾配が一定に達した後( $G=0.16^{\circ}$ C/mm) 試料に一定の冷却速度(0.04 R 1 $\mu$ m/s)を与えた(Fig. 1)。実験中、ハイドレートの形成過程を顕微鏡と CCD カメラを介し連続的に録画した。録画した画像は 10 $\mu$ m の精度で解析した。ハイドレート成長面の温度は、成長面の位置の相対的な変化と温度勾配から算出した。比較のため、純水で飽和したガラス粉粒体の一方向凍結実験も行った。初期温度にならした試料を、同様の温度勾配・冷却速度で凍結し、IL の形成過程の様子を観察した。

**結果と考察** THF 溶液で飽和した試料を 4 $^{\circ}$ C 以下に冷やすと、粒子間隙その場に微細なハイドレートが多数生成し、試料が固化した。一方、試料を一方向からゆっくり冷却すると、THF 溶液が高温側より引き寄せられ、レンズ状のハイドレートが析出した(Fig. 2a)。ハイドレートレンズ(HL)の成長は数十 $\mu$ m で一旦止まった。その後、より高温側で新しい HL が発生、成長した。こうした成長過程を繰り返し、土中の L と同様に、ハイドレートは不連続な HL 層を形成した(Fig. 2a)。HL の厚さは、冷却速度が速くなるに連れ薄くなった。HL の成長面の形状は同試料中に析出する IL(Fig. 2b)にくらべ、不明瞭でまた平滑ではなかった。これは、THF ハイドレートと氷の結晶構造の違いに由来すると思われる。

三重大学生物資源学部 Faculty of Bioresources, Mie University クラスレートハイドレート、粉粒体、一方向凍結法

Fig. 3 に含水比 100%の試料において最も高温側で成長した HL と IL の成長量を示す。HL の成長速度は、その成長にともない徐々に遅くなり、発生後 400 分間で 2.0mm まで成長した。HL の成長がほぼ止まったときの成長面の温度は 4.1 だった。これは、THF 溶液中のハイドレートの成長温度より 0.5 程低い。粉粒体の存在により、ハイドレートの生成温度降下が生じたと考えられる。IL の成長と比べると、成長速度は半分程度と遅いが、HL は IL とほぼ同様の成長傾向を示した。HL の形成後、試料を暖めると HL がその場で解離し、粉粒体中に亀裂が残った。

試料に一定の冷却速度を与えると、HL がおよそ等幅、等間隔で成長した。HL の厚さは冷却速度が速いほど、あるいは含水比が低いほど薄くなった。冷却速度 0.8 $\mu\text{m/s}$  以上あるいは、含水比 80%以下では、粉粒体の間隙中にハイドレートが観察されるものの、レンズ状のハイドレートの形成は確認されなかった。IL に比べ、HL の方が析出しにくいものの、成長量と冷却速度や含水比との関係は、ほぼ同様の関係が得られた。

**おわりに** 土壌の凍結実験に用いられる一方向凍結法を応用し、粉粒体中の THF ハイドレートの形成・解離過程を直接観察した。十分な含水比の試料をゆっくり冷却すると、レンズ状のハイドレートが形成した。今回観察した HL は、THF ハイドレート特有の形や成長速度を有するものの、その形成過程は土中の IL と類似した。今後、土中のハイドレートの形成・解離機構の解明に、これまで農業土木の分野で蓄積されてきた土壌凍結や IL の形成機構の知見が役立つと思われる。

1) K. Watanabe and M. Mizoguchi, J. Cryst. Growth **213**, 135 (2000); K. Watanabe et al., Crst. Growth & Design, **1**, 207 (2001); K. Watanabe et al., Ground Freezing, **55** (2000); K. Watanabe, J. Cryst. Growth, **227**, 569 (2002); K. Watanabe and M. Mizoguchi, Cold Regions Sci. Tech **34**, 103 (2002)

2) Video images of Figure 2 are available free of charge via the Internet at <http://bio.mie-u.ac.jp/~kumio/mpg/>

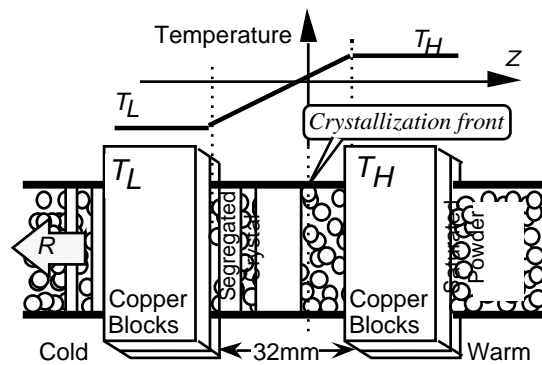


Fig. 1 Schematic illustration of the directional cooling experiment.

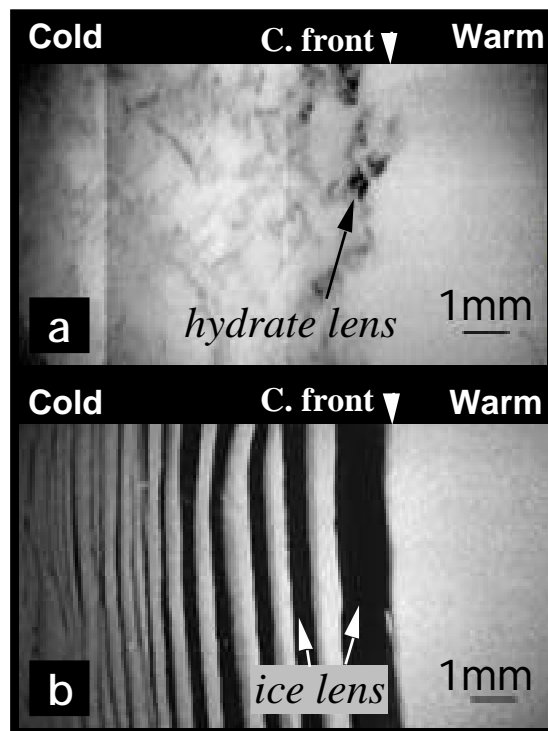


Fig. 2 Observed images of the samples near crystallization front. (a) Lens like formation of THF hydrate in glass powder (b) Formation of ice lens in glass powder.

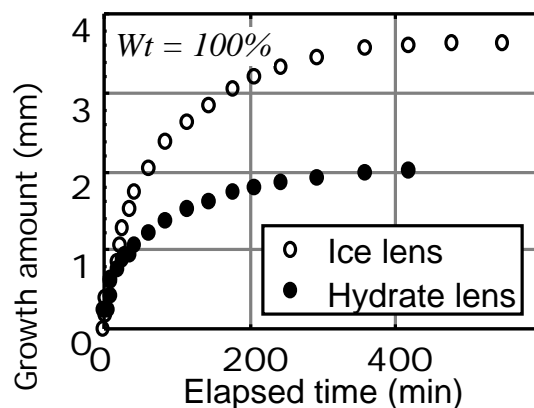


Fig. 3 Growth amount of the warmest lenses in glass powder with temperature gradient of 0.16 °C/mm.