

土地利用学研究室 横川公亮 (指導教官 渡邊晋生)

1. はじめに 温室効果ガスの排出規制をはじめ、地球環境に対する関心が近年一層増している。中でも、メタンは二酸化炭素の約 20 倍の温室効果をもつため、注目されている。メタンの主な発生源には水田や湿原、海底土・永久凍土中のハイドレートからの放出が挙げられる。ここで、ハイドレートとはメタンなどの分子を水分子が籠状に取囲んだ包接水和化合物のことである。ところで、海底土や永久凍土中にはレンズ状に析出したハイドレート(ハイドレートレンズ)が見られる。こうした土中のハイドレートレンズの生成はメタンガスの放出と密接に関わるものの、その成長過程を直接観察した例はなく、形成機構もよく分かっていない。そこで、本研究では土壌のような多孔質体中にハイドレートレンズを作り、NaCl 濃度や水分量の変化がその成長に与える影響を調べることを目的とする。

2. 試料と方法 粒径のそろったガラスビーズ($\approx 2.2 \mu\text{m}$)とテトラヒドロフラン水溶液(THF : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 17(\text{mol})$)、NaCl を混合し試料とした。試料の含溶液比(含水比)を 125,133,150,200%、NaCl 濃度を 0,0.03,0.3,3%とした。図 1 に実験装置の概要を示す。セル上下端の温度を 10 と 4 に制御し、THF ハイドレートの融点($T_m = 4.8$)がセル中央部にくるようにした。実験中、ハイドレートの成長過程の様子を連続的に観察した。試料の最終的な温度勾配は 1.42 /cm である。

3. 結果 図 2 に試料の凍結過程の様子を示す。白い所がガラスビーズ、黒っぽい所が析出した結晶である。試料を 8 時間冷却すると、セル底面より 56mm 辺りにレンズ状の結晶が析出し始めた。レンズ状の結晶はガラスビーズを成長面の高温側に吐出しながら成長し、48 時間後にはセル底面より 66mm まで成長した。レンズ状の結晶を取り出し、火を近づけると、結晶は青白い炎を上げて燃えた。このことから、この結晶は氷ではなく THF ハイドレートが析出したものだと言える。

図 3 にハイドレートレンズの成長量の時間変化を示す。NaCl を含まない試料中のハイドレートレンズの成長速度は、最初速く(0.15mm/sec)、次第に遅くなり、36 時間後には殆ど止まった。また、ハイドレートレンズの成長速度は NaCl 濃度が高い程遅くなった。36 時間凍結後のハイドレートレンズの厚さは、初期 NaCl 濃度 0.03% の試料中では 2.3mm、0.3% の試料中では 1.9mm と NaCl 濃度が高い程薄くなった。

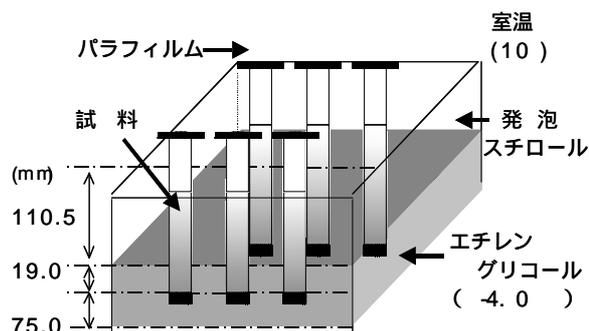


図1 実験装置の概要

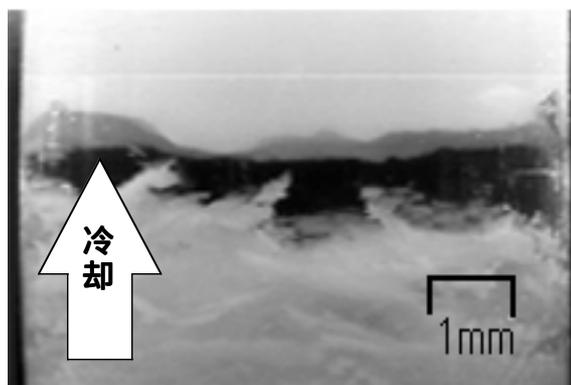


図2 試料の凍結過程の様子 (NaCl濃度0%)

図 4 にハイドレートレンズの成長面温度の時間変化を示す。NaCl を含まない試料中では、ハイドレートレンズは1.4 で発生した。ハイドレートレンズの成長面の温度は時間とともに高くなり、36 時間後にはおよそ一定(2.3)になった。また、48 時間後のハイドレートレンズの成長面の温度は、初期 NaCl 濃度 0.03%で 2.7 、0.3%で 1.6 、3%で 0 と NaCl 濃度が高い程低くなった。

図 5 にハイドレートレンズの成長速度と成長面の過冷却度の関係を示す。ここで過冷却度 T は、バルクの融点 T_m から NaCl による凝固点降下度 T_f と成長面の温度 T を引いた値である($T=T_m - T_f - T$)。ハイドレートレンズの成長速度は、過冷却度に比例して速くなった。この時の比例定数は、NaCl 濃度 0, 0.03,0.3%で 0.13,0.17,1 mm/sec だった。

4. 考察 ハイドレートレンズの形は NaCl 濃度や含水比によって平面状、樹枝状になった(図 6)。NaCl 濃度が増加すると、ハイドレートレンズの成長速度は速くなった(図 5)。ハイドレートは成長速度が速いと粒子を取り込みながら樹枝状に成長し、遅いとレンズ状に析出すると考えられる。含水比が増加すると、ハイドレートの周りの粒子数は減少する。ハイドレートは、粒子が少ないと容易にレンズ状に成長するが、粒子数が増加するとレンズ状に成長できなくなると考えられる。

5. おわりに 異なる濃度の NaCl 溶液で飽和したガラスビーズ試料の冷却実験を行い、以下の知見を得た。土壌を模したガラスビーズと THF 水溶液を用いれば、人工的にハイドレートレンズが作れ、その成長過程を観察できる。ハイドレートレンズの成長速度は過冷却度に比例する。NaCl 濃度が高くなると、また含水比が低くなるとハイドレートレンズは薄くなる。今後は土壌やメタンの冷却過程について検討を進め、海底土や永久凍土中に存在する実際のメタンハイドレートの形成機構の解明に応用していく必要がある。

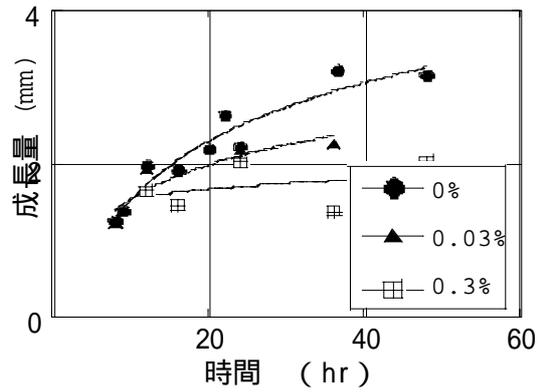


図 3 成長量の時間変化

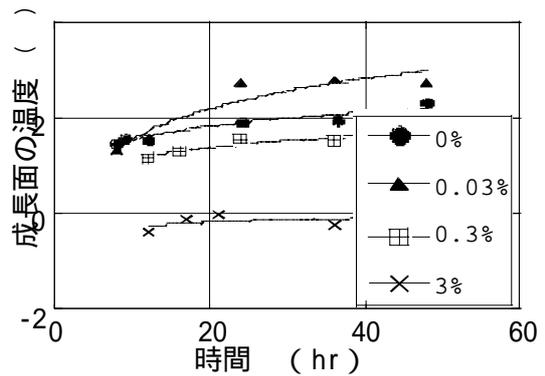


図 4 成長面の温度の時間変化

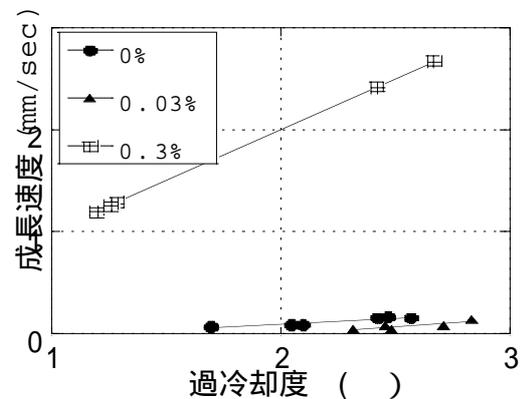


図 5 成長速度と成長面の過冷却度

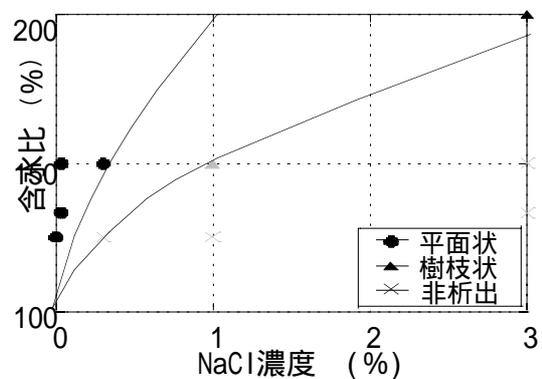


図 6 析出条件