

ポストーク・コアに含まれるクラスレート 水和物の結晶学的解析

本堂武夫¹・内田 努²・前 晋爾²・P. DUVAL³・
V. YA. LIPENKOV⁴

Crystallographic Analyses of Clathrate Hydrates Included in Vostok Ice Cores

Takeo HONDOH¹, Tsutomu UCHIDA², Shinji MAE²,
P. DUVAL³ and V. YA. LIPENKOV⁴

Abstract: Purpose and methods of crystallographic analyses of clathrate hydrates included in ice cores recovered at Vostok, Antarctica are briefly reviewed. The clathrate hydrate is a crystal composed of a cage structure formed by water molecules, and includes individual air molecules in the molecular cages. We describe the crystallographic structure of the clathrate hydrate crystals found in deep ice cores determined by X-ray diffraction and Raman scattering measurements, and discuss the formation process of the crystals in the ice sheet. We also discuss, as a future prospect in core analysis, what new information and knowledge relating to climatic changes can be deduced from the crystallographic analysis of the clathrate hydrates.

要旨: 南極ポストークで掘削された深層ボーリング・コアの解析, 特にクラスレート水和物の解析について, その方法と今後の解析計画を紹介する。クラスレート水和物は, 水分子を骨格として, 空気を分子レベルで取り込んだ結晶であり, 氷床深部において気泡の消失と共に出現する。本稿では, X線回折およびラマン散乱の測定によって明らかにされたクラスレート水和物の結晶学的構造を説明すると共に, 氷床におけるその生成過程を考察する。また, 気候変動との関連におけるクラスレート水和物の重要性, ならびにその解析が新たなコア解析手法として, どんな情報をもたらすかについて現時点での知見を基に説明する。

1. はじめに

1970年代に旧ソ連が, 南極ポストーク基地で氷床ボーリングを開始して以来, 現在までに表1に示すように合計4本の掘削が行われている。中でも, 1980年から1985年にかけて2202mまで到達した3Gコアは, 前々氷期に遡る過去20万年の地球環境データを初めて

¹ 北海道大学低温科学研究所, The Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Kita-19, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo 060.

² 北海道大学工学部応用物理学科, Department of Applied Physics, Hokkaido University, Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo 060.

³ Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS, BP96, 38402 St Martin d'Hères Cedex, France.

⁴ The Arctic and Antarctic Research Institute, 38 Beringa str, 19226 St. Petersburg, Russia.

表 1 ポストークにおける掘削データ
 Table 1. Ice cores recovered at Vostok, Antarctica.

Core No.	Drilling period	Depth (m)
2G	1970~1974	950
3G	1980~1985	2202
4G	1983~1989	2546
5G	1990~	2550 (1992.12)

もたらした画期的なものであった。しかし、掘削後の保存状態が悪くなかったこと等のためにわれわれが目的とする結晶学的解析には、あまり良い試料とは言えなかった。これに対して、4G コアおよびまだ掘削が続けられている 5G コアは、 -55°C の低温で保存されており、理想的な試料と言える。

われわれ（日本側メンバー）は、過去にグリーンランド Dye 3 コアに含まれるクラスレート水和物結晶（3章参照）の X 線回折・ラマン散乱測定を行い、その結晶構造およびその中に含まれる空気分子の分布を明らかにすることに成功している (NAKAHARA *et al.*, 1988; HONDOH *et al.*, 1990)。同様の測定をポストーク 3G コアにも適用しているが、保存状態の悪さのためか解析は困難な状況にある。しかし、1992 年 2 月に 4G・5G コアを入手することができたので、早期に解析を進めたいと考えている。4G・5G コアは、みごとに透明なコアであり、クラックも皆無と言って良い。この新しいコアの解析は始まったばかりであり、ここで報告できるような結果は得られていないが、3G コアから得られた知見および Dye 3 コアとの比較を紹介すると共に今後の解析計画についてその要点を説明したい。

庄子（現富山大）が、Dye 3 における現場解析でクラスレート水和物を発見 (SHOJI and LANGWAY, 1982) してから、すでに 10 年以上経過しているが、クラスレート水和物から気候・環境変動に関する情報を読み取るという手法は確立されていない。むしろ、クラスレート水和物を解離あるいは破壊して、中に入っている空気を取り出すことに努力が注がれている。もちろん、これによって得られる空気組成の化学分析データは極めて重要である。しかし、クラスレート水和物の生成過程は、気候・環境変動の影響を受けているはずであり、これを無視するのはダイヤモンドを単に炭素の塊とみなすようなものである。幸いなことに、ポストークの 4G・5G コアは、クラスレート水和物の本来の分布を保存していると確信できるほど保存状態の良いコアである。これを利用して、クラスレート水和物そのものを様々な角度から研究し、新たなコア解析方法を開発するのが、本研究のねらいである。すなわち、クラスレート水和物とその周囲の氷が、結晶であるが故に持っている特徴から新たな情報を引き出そうとするものであり、これを結晶学的解析と呼ぶことにする。

2. ポストーク・コアの特徴

2.1. 地域の特徴

ポストーク・コアの特徴を明らかにするために、南極ポストークとグリーンランドの Dye 3 における堆積環境等の相違を表 2 にまとめて示した。参考のために、ドーム F のデータも示した。ポストークと Dye 3 の顕著な相違は、年間堆積量と温度にある。ポストークの堆

表 2 Dye 3, ポストーク, ドーム F の堆積環境
Table 2. Comparisons of Dye 3, Vostok and Dome F.

	Dye 3	Vostok	Dome F
Location	62°12'N, 43°47'W	78°28'S, 106°48'E	77°22'S, 39°37'E
Elevation (m)	2490	3488	3807
Ice thickness (m)	2037.63	~3700	2800~3000
Distance from coastline (km)	~120	~1300	~800
Average temperature (°C)	-19.6	-55.5	-58
Net accumulation (g/cm ² y)	50	2.2	3.2
Surface flow rate (m/y)	12.3	~1	—
Fracture zone (m)	800~1200	200~800	—

積量は Dye 3 の 20 分の 1 であり、同じ深さでも氷の年代ははるかに古くなる。また、気温の低さは、後で述べるようにクラスレート水和物の分布に大きな違いをもたらす。

2.2. コアの特徴

深層ボーリングコアは、ある範囲の深さに fracture zone とされるクラックの発生しやすいコアを必ず含んでいる。これが、Dye 3 では 800~1200 m の深度範囲にあるのに対して、ポストークでは 200~800 m の比較的浅い範囲にある。このクラックは、掘削によって外圧が除かれるために、高圧で閉じ込められていた空気泡の周囲で大きな応力が生じて、発生するものである。深部の氷ほど掘削時の圧力差が大きいからクラックを生じやすくなるはずであるが、ある深さを越えると気泡はクラスレート水和物という安定な結晶に変化し、外圧が除かれてもクラックは発生しなくなる。ポストークと Dye 3 の fracture zone の深さの違いは、このクラスレート水和物の生成深さの違いによるものであり、それは温度の違いを反映している。

3. クラスレート水和物の生成と解離

3.1. クラスレート水和物とは何か

クラスレート (clathrate) とは、分子が作るかご型構造のことで、“包接”と訳されている。気体と水の反応生成物である気体水和物の多くがこの構造をとることが知られている。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に合わせてクラスレート・ハイドレート (clathrate hydrate: 包接型水和物) と呼ぶ。また、空気の水和物であることを強調して、物

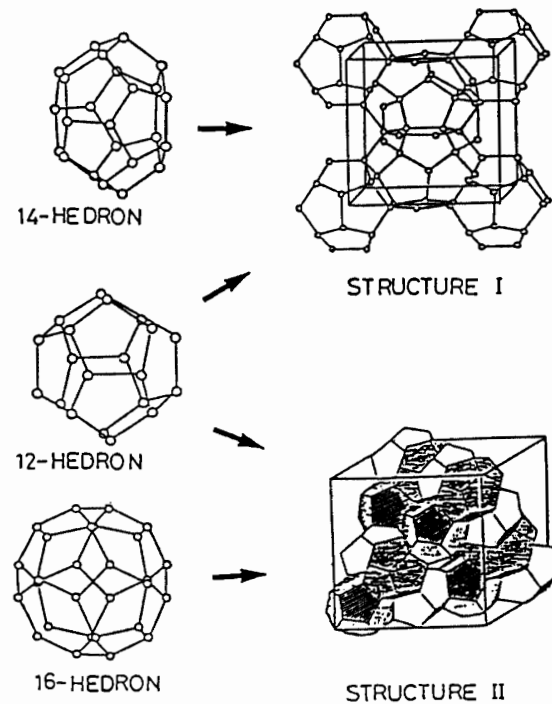


図 1 クラスレート水和物の結晶構造
 Fig. 1. Crystallographic structures of the clathrate hydrates. Two distinct structures, I and II, are composed of polyhedral cages formed by water molecules.

質名として空気水和物 (air-hydrate) とも表記される。さらに、氷との類似性を強調して、クラスレート氷という表記も用いられる。ここでは、化学の分野で慣用的に用いられているクラスレート水和物と表記する。

水分子が作るかご型構造 (以下単にケージと呼ぶ) には、図 1 に示す 12 面体、14 面体、16 面体の 3 種が古くから知られている。水和物は、このケージの中にほかの分子を取り込む (包接する) ことによって生じ、包接される分子 (ゲスト分子) の大きさに応じて異なる大きさのケージを占有する。空気の組成分子では、 N_2 、 O_2 、 Ar 等は上記 3 種のどのケージにも包接され得るが、やや大きい CO_2 分子は一番小さい 12 面体には入ることができない。

図 1 のケージの白丸は酸素原子を表しており、水素原子は酸素間に 1 個存在し、1 個の酸素原子の近くに 2 個存在するという氷の条件 (ice rule) を満たしている。すなわち、白丸を結ぶ線は水素結合を表している。水素結合手は 1 個の水分子当たり 4 本存在することから、このケージ単独では安定に存在し得ずに別のケージと結合して、図 1 の右側に示すような結晶になる。12 面体と 14 面体の組み合わせでできる結晶を I 型、12 面体と 16 面体の組み合わせでできる結晶を II 型と呼んでいる。I 型と II 型それぞれの単位胞の構造・大きさ・ケージの数・水分子数等を表 3 にまとめて示した。II 型の方が水分子の四配位結合に無理がなく、多くの水和物は II 型になる。しかし、 CO_2 のような中位の大きさの分子は、12 面体に入ることができず、I 型になる。

水和反応は、 M をゲスト分子とすると



表 3 クラスレート水和物の結晶構造パラメーター
Table 3. Unit cells of clathrate hydrates.

	Structure I	Structure II
Symmetry	Cubic $Pm\bar{3}n$	Cubic $Fd\bar{3}m$
Cell dimension	11.8~12.1 Å	17.0~17.3 Å
No. of water molecules	46/cell	136/cell
No. of 12-hedra, ν	2/cell, 1/23	16/cell, 2/17
No. of 14-hedra, ν	6/cell, 3/23	0
No. of 16-hedra, ν	0	8/cell, 1/17
Total No. of cages, ν	8/cell, 4/23	24/cell, 3/17

ν : A ratio of the number of cages to that of water molecules.

表 4 空気組成気体のクラスレート水和物
Table 4. Clathrate hydrates formed by the constituents of air.

Gas	Vol. % in air	Structure	Quadruple point	Heat of formation (kcal/mole guest)	
N ₂	78.1	II	-1.3°C, 141 atm	3.8* ¹	12.4* ²
O ₂	20.9	II	-1.0°C, 109 atm	3.2	11.8
Ar	0.9	II	-0.8°C, 87 atm	2.9	11.7
CO ₂	0.03	I	-1.48°C, 10.3 atm	5.7	14.4

*¹ From ice and gas, *² From water and gas.

と表され、通常の化合物と違って n は一般に非調整であり圧力・温度によって変化する。これはゲスト分子とケージを作る水分子の間に強い結合が存在せず一種の吸着状態にあるためである。したがって、すべてのケージにゲスト分子が存在するのではなく、ケージはある割合で占有されている。これをケージ占有率と呼んでおり、ゲスト分子の種類によってその平衡値は異なる。主要な空気組成分子の水和物のデータを表 4 にまとめて示した。

3.2. クラスレート水和物の生成

気体と水が反応して水和物を生成するには、低温かつ高圧という条件が必要である。図 2 に気体-水系の相図を示した。氷床中では、相線 H-I-G が重要であり、これより高圧でなければ水和物は生成されない。これを解離圧と呼んでいる。

N₂、O₂ およびその混合物である空気の解離圧曲線を図 3 に示した。図には、Dye 3 とポストーク、ドーム F (推定値) の垂直温度プロファイルも示した。各プロファイルの斜線は、fracture zone を示しており、丸印はクラスレート水和物の存在を示している。白丸は顕微鏡下で観察できるほどの大きさのクラスレート水和物が見いだされた深さであり、その大きさと数が深さと共に徐々に増加し、黒丸の地点ですべての気泡が消失してクラスレート水和物に変わっている。

この図から、ポストークでは、N₂ 水和物の解離圧に相当する 500 m 深付近からクラスレート水和物が発生し始め、1200 m でようやくすべての気泡が消失していることが分かる。この間約 6 万年を要している。Dye 3 では、温度が高い分だけクラスレート水和物の生成域

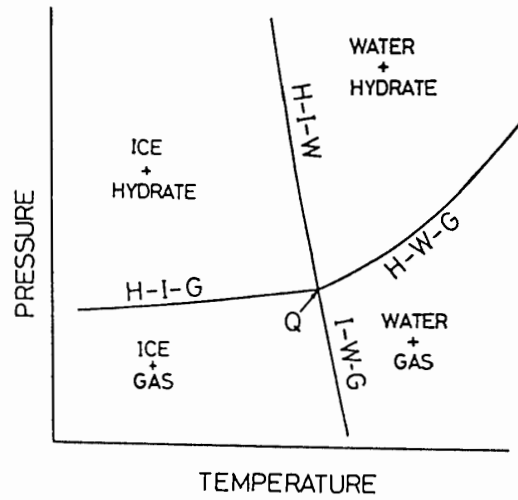


図 2 水-気体系の相図
Fig. 2. A phase diagram of the gas-water system.

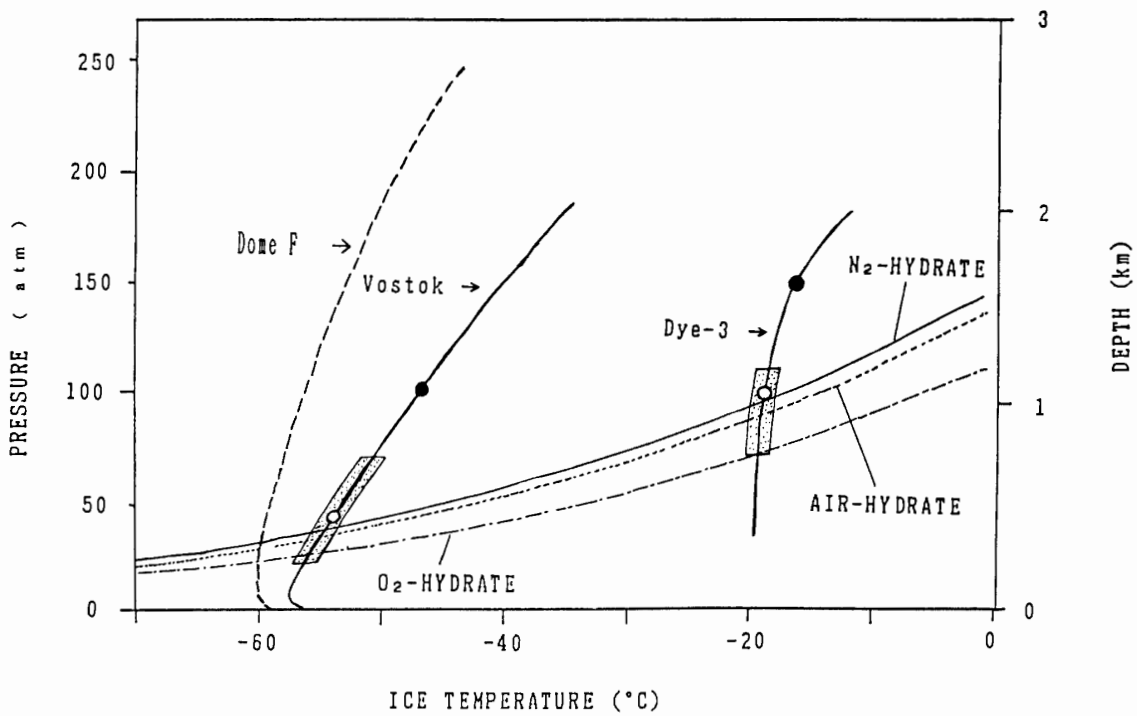


図 3 クラスレート水和物の解離圧曲線と氷床中の温度プロファイル。☒は fracture zone, 白丸はクラスレート水和物が発生し始める深さ, 黒丸は気泡が消失する深さを表す。

Fig. 3. Dissociation curves of the clathrate hydrates and temperature profiles of Dye 3, Vostok and Dome F. ☒ shows a fracture zone.

が深い方にずれており、だいたい 1100 m から 1600 m である。時間にするると生成を完了するまでに約 6000 年かかっていることになる。

何故このような長時間を要するかという問いには、現時点では、水和物結晶の核生成が極めて困難であるからとしか答えようがない(本堂, 1989)。しかし、いずれ定量的な議論に発

展させたいと考えている。またコア解析の立場から強調しておきたいことは、ポストークやドーム F のような寒冷地では、深層コアのかかなりの部分が黒丸より深い部分にあるという点である。すなわち、気泡からクラスレート水和物への変化が完了しているということであり、後述するように、クラスレート水和物そのものを調べる必要があるでありかつ新たな情報源となり得る。

3.3. クラスレート水和物の解離

図 3 の解離圧曲線から分かるように、常圧下ではクラスレート水和物は解離して、気泡に戻るはずである。しかし、コア中の水和物は、掘削後 10 年以上たってもなお健全である。もちろんポストークの 3G コアおよび Dye 3 コアはかなり解離が進んでおり、気泡が徐々に増えてはいる。これらのコアは、 -20°C 程度の冷凍庫に保存されており、途中でかなりの温度上昇を経験している可能性もある。これに対して、ポストークの 4G, 5G コアは、 -55°C の低温で保管されており、掘削後 5 年を経過しているにもかかわらず解離はほとんど生じていない。

しかし、 -55°C でも解離圧は 30 気圧であり、大気圧下で長期間安定に存在するのは不思議に思える。周囲の水が高圧容器の役目を果たしていることも確かであるが、氷の塑性変形を考えると、30 気圧以上の圧力をこれほど長期間保持できるとは考え難い。この異常な安定性の原因は次のように考えられている。

クラスレート水和物が解離するためには、水和物と氷の境界にまず気泡が発生しなければならない。これは、クラスレート水和物の生成が困難であったのと同様に極めて困難な核生成を必要とする。実際、気泡と接しているクラスレート水和物は、 -20°C で数日から数週間で解離してしまう。このことは逆に、クラスレート水和物自身、周囲に氷が無くても解離圧よりも低い圧力下でしばらく存在し得ることを示している。すなわち、もともとといったん形成されると解離し難い物質である上に、周囲の水が気泡の発生を抑制するために、常圧下でも長期間存在し得るのである。

以上のように、コア中のクラスレート水和物は大気圧下の解析に十分耐える安定性を持っているが、掘削後のコアはできるだけ低温で保存することが望ましい。上記のポストークの例は、 -50°C 以下であれば十分であることを示している。このような観点からも、ポストークやドーム F のような寒冷地におけるボーリングは重要な意味を持っている。

4. ポストーク・コア中のクラスレート水和物

4.1. クラスレート水和物の分布

ポストーク 3G コア中に含まれているクラスレート水和物の顕微鏡写真を図 4 に示した (UCHIDA *et al.*, 1992). 直径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の小さい結晶から $300\ \mu\text{m}$ の大きなものまで見つか

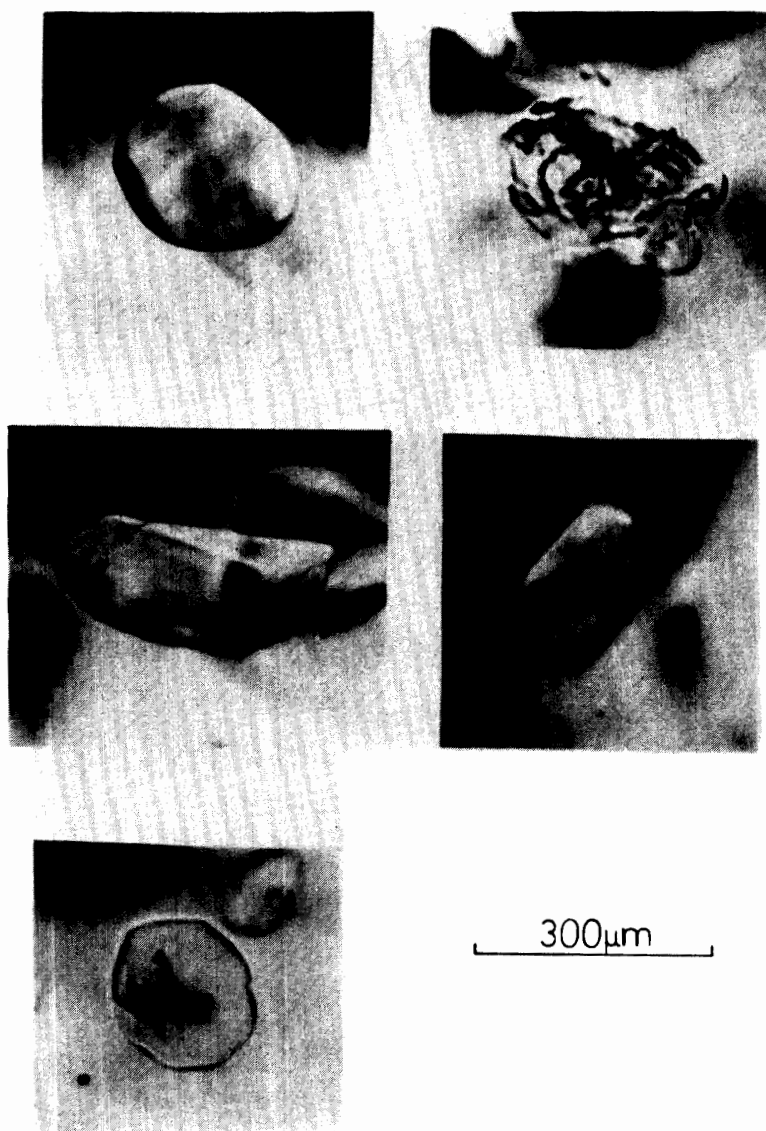


図 4 ポストーク・コア中のクラスレート水和物
 Fig. 4. Clathrate air-hydrate crystal found in Vostok ice cores.

っているが、50–150 μm 程度のものが最も多い。数密度は、多いところで 1 cm^3 当たり 1000 個程度である。

ポストークでも Dye 3 でも数密度の垂直プロファイルは、図 5 に示すようにいったん大きくなってから深さと共に減少する (UCHIDA *et al.*, 1992)。急激に大きくなる部分は、気泡からクラスレート水和物へ変化する途中であり、気泡の減少と相補的である。すべての気泡がクラスレート水和物に変化した後、数密度が徐々に減少するプロセスに対しては、以下のように解釈できる。

まず、クラスレート水和物の生成過程においても数密度の減少過程においても、空気分子が氷結晶中を拡散移動するばかりか、低濃度ながら固溶状態にあると考えなければならない。すなわち、空気分子はクラスレート水和物中と氷結晶中の両方に存在して平衡を保っている。

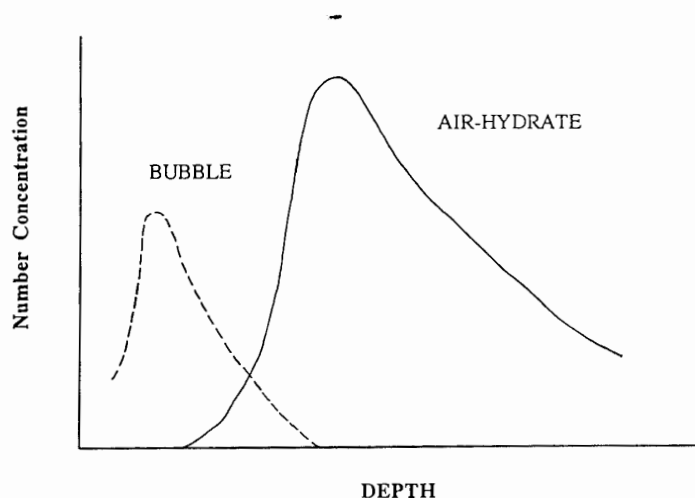


図 5 気泡とクラスレート水和物の数密度分布の概略
 Fig. 5. A schematic profile of number density of air bubbles and clathrate air-hydrates.

この時の氷結晶中の平衡濃度は気体の種類に依存し、静水圧の増加と共に増大する。現時点では、空気組成気体の平衡濃度がどの程度なのか全く分かっていないので、定量的な議論はできない。しかし、深くなるほど氷結晶中の空気の平衡濃度は上昇し、それを供給するためにクラスレート水和物が逆に減少すると考えることができる（本堂，1989）。

もう一つの考え方は、生成されたクラスレート水和物結晶の大きさには当然分布があって、小さい結晶が消滅して大きな結晶が成長するために結晶の数が減少するというものである。この過程の駆動力は、氷とクラスレート水和物の界面エネルギーによる収縮力であり、水和物結晶が小さいほど大きな収縮力を受けるためである。

前者のメカニズムが主として働くと、クラスレート水和物の総量が深さと共に減少し、後者が主であるならば、総量は変わらず個数のみが減少することになる。Dye 3 コアおよびポストーク 3G コアでは、クラスレート水和物の解離が生じていて、この関係が不明確であった。しかし、4G・5G コアの解析で、総量は変わらず個数が減少していることが明らかになった。すなわち、後者のメカニズムが働いて、クラスレート水和物の数が徐々に減少しているのである。

さらに注目すべきことは、13 万年前に約 2 万年続いたとされる間氷期（温暖期）に対応して、クラスレート水和物の数密度が異常に低い部分が見い出されている（UCHIDA *et al.*, 1992）。この部分（深さ約 1800 m）では、その上下のコアよりもはるかに大きなクラスレート水和物が見つかっており、温度が高かったことを示している。すなわち、クラスレート水和物の数密度は、温度と時間の指標である。上記の過程を定量的に記述できれば、温度は別の方法で知ることができるから、数密度データをコアの年代決定に使える可能性がある。

4.2. クラスレート水和物に含まれる気体の量と組成

Dye 3 コアに含まれるクラスレート水和物の X 線回折およびレーザラマン測定によって得られた結晶構造と N_2/O_2 組成比等のデータを表 5 にまとめて示した。コア解析にとって最も重要なのは、占有率 (occupancy) と N_2/O_2 組成比である。3.1 章で述べたように、ケ

表 5 Dye 3 コア中のクラスレート水和物
Table 5. Crystallographic structure of the clathrate air-hydrate.

Symmetry	Structure II, Cubic $Fd\bar{3}m$
Cell dimension	$17.21 \pm 0.03 \text{ \AA}$
Density of water molecules	$2.67 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (cf. $3.07 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ in ice)
Density of 12-hedral cages	$3.14 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
Density of 16-hedral cages	$1.57 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
Occupancy of 12-hedra	~ 0.8
Occupancy of 16-hedra	~ 0.75
Density of air molecules	$3.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
Hydration number	~ 7.2
Composition ratio N_2/O_2	$1.6 \sim 1.9$
Temperature parameter B	$3.0 \sim 3.7 \text{ \AA}^2$ for host oxygens 5.0 \AA^2 for guests in 12-hedra ^{*1} 33.3 \AA^2 ^{*2} 6.1 \AA^2 for guests in 16-hedra

*1 Assuming a guest molecule in the center of the cage.

*2 Assuming a guest molecule in one of four stable positions in the cage.

ージのすべてにゲスト分子が入るわけではなく、温度と圧力によって決まるある割合で占有する。解析時の占有率は元の状態よりも小さくなっている可能性はあるが、いずれ解離過程を定量的に記述できるようになれば、補正もできよう。4.1 章で説明した空気分子の分布を知るためには、占有率の測定が不可欠である。

O_2 が大気中の 2 倍以上も濃縮されているのは、図 3 に示すように O_2 の解離圧が N_2 のそれよりもかなり低いことに起因していると考えられているが、詳細はまだ良く分かっていない。 CO_2 の解離圧はさらに低いので、 CO_2 が濃縮されている可能性は大きい。残念ながらまだ検出されていない（というよりも、 CO_2 にねらいをつけた測定がまだほとんど行われていない）。

したがって、クラスレート水和物だけを解析したのでは不十分であって、その周囲の氷に固溶している空気も調べる必要がある。前節で述べたように、両者の間に平衡関係が成り立っているはずであり、これを明らかにできれば、クラスレート水和物の解析だけから空気組成全体を知ることが期待できる。

ポストーク 3G コアについては、すでに X 線回折を行っているが、Dye 3 とは明らかに違うデータが得られている（松山, 1992）。しかし、その実体すなわち構造の詳細は良く分からないという状況である。4G・5G コアの解析でさらに詳細を明らかにしたいと考えている。

5. 氷床コア解析における結晶学的解析の意義と可能性

本稿のまとめとして、クラスレート水和物の解析を中心とするコア解析方法の意義と可能性を要約する。

表 6 氷床コア中のクラスレート水和物の解析
 Table 6. Analysis of air-hydrate crystals included in ice cores.

Physical properties	Parameters/Information	Methods
No. of crystals } Crystal size }	Temperature, time	{ Microscope, NMR { X-ray diffraction
Refraction index	Density, air contents	Interferometer
Optical spectrum	Air composition	Raman, IR spectra
Crystal structure	Air contents	X-ray diffraction

表 6 は、前章までに述べてきたクラスレート水和物の解析に関する手法をまとめたものである。得られる情報の欄は、あくまでも現時点での可能性を示したのであって、今後の研究の進展によってどう変わるか予測は難しい。どの物理量も複雑な過程の結果として得られる量であり、ユニークな情報を引き出すことはそれほど簡単ではない。しかし、酸素同位体組成比のように、一見複雑な現象も結果として温度の指標として極めて有効な例もある。表 6 にはそのような期待が込められているとご理解頂きたい。

なお、本稿ではもっぱらクラスレート水和物の解析に限って説明したが、われわれの考えている結晶学的解析には、氷結晶の解析も当然入っている。ファブリクス、気泡分布、コアの密度等々の測定に X 線回折、ラマン測定、核磁気共鳴等の物性測定手法を幅広く応用することが、次世代の氷床コア解析に役立つと期待している。

文 献

- 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.
- HONDOH, T., ANZAI, H., GOTO, S., MAE, S., HIGASHI, A. and LANGWAY, C. C., JR. (1990): The crystallographic structure of the natural air-hydrate in Greenland Dye-3 deep ice core. *J. Incl. Phenom. Recogn. Chem.*, **8**, 18-24.
- 松山哲弘 (1992): 極地氷床中に存在する air-hydrate 単結晶の X 線構造解析. 北海道大学大学院工学研究科修士論文.
- NAKAHARA, J., SHIGESATA, Y., HIGASHI, A., HONDOH, T. and LANGWAY, C. C., JR. (1988): Raman spectra of natural clathrates in deep ice cores. *Philos. Mag.*, **57**, 421-430.
- SHOJI, H. and LANGWAY, C. C., JR. (1982): Air hydrate inclusions in fresh ice core. *Nature*, **298**, 548-550.
- UCHIDA, T., HONDOH, T., MAE, S., LIPENKOV, V. YA. and DUVAL, P. (1992): Air-hydrate crystals in deep ice core samples from Vostok Station, Antarctica. to be published in *J. Glaciol.*

(1992 年 4 月 7 日受付; 1992 年 5 月 15 日改訂稿受理)