

# 共水性ガスとその鉱床 (その8)

福田 理 (燃料部)  
Osamu FUKUTA

## 2.4 付随水の物理的性質

### 2.4.1 水とは何か

#### 1) 水の異常性

水は地球上におけるもっともありふれた物質の1つであり 生命にとっても不可欠のものである。水を物理化学的に調べれば調べるほど それが他の化合物とは異なっていることが浮び上がってくる。表60には水の異常性とその自然界における意味とが示されている。

この水の異常性と生命現象との深いかかわり合いについては HENDERSON (1912) の名著 “The Fitness of the Environment” (梶原三郎訳「自然環境の適合性」1943) にくわしく その大要は今日でもほとんど動かない。そして表60に示された水の異常性のほとんどすべてが HENDERSON (1912) の著者の中にも特記されている。これは水の異常性の自然界における意味のうちでもとくに重要なのは 生命現象とのかかわりにおけるものである ことを示している。

#### 2) 水の組成

水分子は1個の酸素原子と2個の水素原子から構成されている。水素には3種類の同位体 ( $^1\text{H}$  または  $\text{D}$  および  $^3\text{H}$  または  $\text{T}$ ) があり また酸素には6種類の同位体 ( $^{14}\text{O}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ , および  $^{19}\text{O}$ ) がある。これ等の存在比および半減期は表61に示されている。これ等のうち トリチウム ( $\text{T}$ ) は主として宇宙線と窒素原子との衝突によって高層で生成されるが 地球上での濃度は条件によって非常に異なる。また  $^{14}\text{O}$ ,  $^{15}\text{O}$ , および  $^{19}\text{O}$  は半減期が短いので 地球上ではほとんど存在しない。天然に存在する水は これ等の同位体を含む水の混合物である。それぞれの水の分子種の濃度も表61に示されているが 大部分は  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  の分子種である。一般に水の性質とされているのは これ等の分

表60 水の異常性とその自然界における意味

性 質	他の化合物との比較	自然界における意味
沸点・融点	第6属元素の水素化合物の中でいちじるしく高い	常温で液体として存在
融 解 熱	$\text{NH}_3$ を除くと最高	$0^\circ\text{C}$ で定温槽の役割をする
蒸 発 熱	最高	定温槽の役割をする
密 度	$4^\circ\text{C}$ で最高	海水・湖水の垂直温度分布に重要
表面張力	最高	細胞の生理に重要
誘 電 率	最高	水の溶媒としての性質に貢献
電 離	小さい	$\text{H}^+$ , $\text{OH}^-$ は重要
熱伝導度	最高	細胞中で重要

(堀部 1970)

表61 水素, 酸素の同位体と水の主な分子種

元 素	同 位 体	存 在 比	半 減 期	
水 素	軽水素 (Protium) $^1\text{H}$ (H)	99.98 %	12.5yr	
	重水素 (Deuterium) $^2\text{H}$ (D)	0.0156%		
	超重水素 (Tritium) $^3\text{H}$ (T)	$\sim 10^{-18}$ (T/H)		
酸 素	$^{14}\text{O}$	99.759 %		
	$^{15}\text{O}$			
	$^{16}\text{O}$			
	$^{17}\text{O}$			0.0374%
	$^{18}\text{O}$			0.2039%
	$^{19}\text{O}$			
分 子 種	存在比 (%)			
$\text{H}_2^{16}\text{O}$	99.73			
$\text{H}_2^{18}\text{O}$	0.20			
$\text{H}_2^{17}\text{O}$	0.037			
$\text{HD}^{16}\text{O}$	0.03			

(堀部 1970)

子種の混合体の性質にほかならない。

#### 3) 水の分子

原子の一番外側にある電子 すなわち外殻電子は おもに2つの方法で化学結合にあずかる。ある種の原子



図96  
水素分子の表わし方  
文字は原子核 ・は電子を表わす  
(DAVIS & DAY 1961)

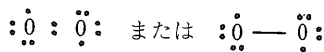


図97 酸素分子の表わし方  
文字は原子核 ・は外殻の電子を表わす  
(DAVIS & DAY 1961)

は電子を放出する能力をもって正のイオンとなり またある種の原子は電子を獲得する能力をもって負のイオンとなる。相反する符号の荷電粒子は静電気力によって互いに引き合う。このような力で2種類の原子が結びつけられることをイオン結合という。正(または陽)イオンはバッテリーの陰極(カソード)に引きつけられるところから 英語ではカチオン(cation)と呼ばれる。同様にして 陽極(アノード)に引きつけられるところから 負(または陰)イオンは 英語ではアニオン(anion)と呼ばれる。

原子番号11のナトリウムは その外殻に1個の電子をもち その電子を放出して 原子番号10のネオンの安定な電子配列となってナトリウム・カチオン(Na<sup>+</sup>)となる。一方 原子番号17の塩素は原子番号18のアルゴンに比べて電子が1個不足していて その外殻のM殻は他の電子1個を引き込んで クロリーン・アニオン(Cl<sup>-</sup>)となる。Na<sup>+</sup>およびCl<sup>-</sup>は符号が反対で等量の電荷をもち 両者は引き合い イオン結合によって塩化ナトリウム すなわち食塩の結晶を作る。

このようなイオン結合よりはるかに強く さらに広く行われている原子の結合様式が共有結合である。これは1対の電子を互いに分配して成立する結合である。単体の水素および酸素は いずれも共有結合で結ばれた2原子分子(H<sub>2</sub>およびO<sub>2</sub>)である。

水素分子は2つの原子核からなり そのまわりを2つの電子がまわって ヘリウムの構造をしている。2つの原子核をとり囲んで運動する2つの電子は 大部分が原子核の間に集中しているので 水素分子の電子構造は普通H:Hと書かれる。この記号で 文字は原子核 また2つの点は電子を表わしている。この電子の配列を図96のようにして説明している学者もある。

酸素についても 2原子が二重に分配された電子の1対 つまり共有結合によって互いに結びつけられて 1

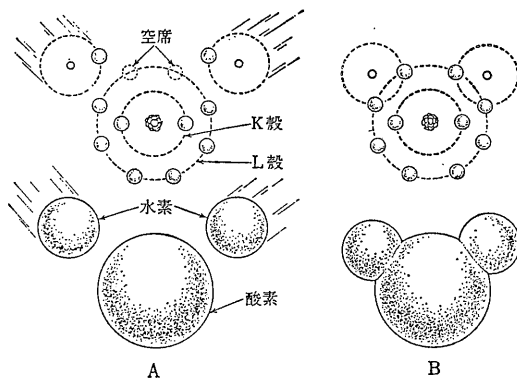


図98 水のでき方  
この単純化した図は 水分子が2個の水素原子と1個の酸素原子の相互作用でつくり上げられることを表わす。正電気と負電気は均等に分布しないで正負の極をなすように分布しているから 水は有極性分子である。  
B図は水素原子と酸素原子 あるいは正と負の電荷が分子中で達した平衡な位置を単純な図で示している。(DAVIS & DAY 1961)

分子を作っていると考えられる。この状態は図97のように表される。このように 酸素の各分子は一對にならない電子2個をもっている。このことから 気体液体 および固体のどの状態でも O<sub>2</sub>が磁石に引きつけられる性質をもつことを説明できる。金属や金属塩を除くと このような性質はきわめてまれである。

このようなH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の中の電子分布のために それぞれの分子の中の正および負の電荷分布が不均等になっている。この不均等によって 水素と酸素とが化合して水を作る時の結合型の種類が決定される。こうしてできた水 H<sub>2</sub>Oのようなものを有極分子(polar molecule)という。この名称は 正・負の電荷が中心の周囲に平等に分布しているのではなく 正・負の極が非対称的に分布しているところから来ている。図98は水素原子2個が酸素原子1個に付着して水分子を作る方法を単純化して図示したものである。

図99のように 水の分子は酸素原子を頂点とする二等辺三角形の形をしており O-H原子間の距離や酸素の原子価角の正確な測定が 多くの研究者によって行われた。水の主な3種の分子の原子間距離(r<sub>a</sub>) 原子価角(2α<sub>a</sub>) および X, Y, Z 軸のまわりの慣性性能率(I<sub>x-z</sub>)の値をまとめて示したのが表62である。

水はほとんどイオンに分離しない。厳密に言えば 純水な水1 ton中にはH<sup>+</sup>イオンが0.1mg またOH<sup>-</sup>イ

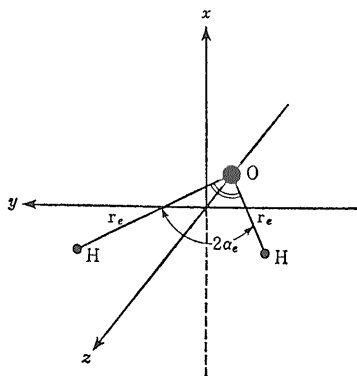


図99 水の分子  
分子は Y-Z 平面上にあり 座標の原点は分子の重心である。また Z 軸は酸素の原子価角の二等分線と一致している。  
(堀部 1970)

表62 水の3種の分子種の慣性能率, 原子間隔, 原子価角

分 子 種	H <sub>2</sub> O	HDO	D <sub>2</sub> O
慣性能率×10 <sup>40</sup> gcm <sup>2</sup>			
$I_x$	2.9376	4.2715	5.6698
$I_y$	1.9187	3.0654	3.8340
$I_z$	1.0220	1.2092	1.8384
原子間距離×10 <sup>8</sup> cm ( $r_e$ )	0.95718	0.9571	0.9575
原子価角 ( $2\alpha_e$ )	104°52.3'	104°52.9'	104°47.4'

$I_x, I_y, I_z$  はそれぞれ第 1. 1 図の  $x, y, z$  軸を軸とする慣性能率である。また原子間距離 原子価角の値は分子の振動・回転のない状態を仮想したときの値である。

(堀部 1970)

している距離に明らかに依存しており 水の分子ではこの分離間隔がきわめて大きい。したがって 水の双極子モーメントは異常に大きい。

そのため 電場内におかれた水の分子は 電場を打ち消すような方向に並ぶ。一般に これは「水の双極子モーメントが異常に大きいので 水の誘電率は異常に大きい」と表現されている。かりに真空の誘電率を 1 とすると 水の誘電率は80もある (DAVIS, K. S. & DAY, J. A., 1969)。このことは 純水中で2つの電荷が引き合ったり斥け合ったりする力は 真空中に比べて 僅か1/80であることを意味する。

このような水分子の性質は 水が多く物質をよく溶かすことについて ある程度の説明になっている。例を挙げて説明しよう。NaCl (食塩) は Na<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup> とが COULOMB の引力によって引き合うことによって形成されている。この結合は比較的弱く 食塩の結晶を水に入れて切り離すと 再び結びつけることはできない。それは 溶解した符号の反対のイオン間の引力は 水の誘電率が高いために減少して 空気中 または真空中の 1/80になってしまうからである。食塩から生じた Na<sup>+</sup> は水分子の負電荷を帯びた酸素に引きつけられ また Cl<sup>-</sup> は水素の正電荷に引き寄せられる傾向が自然に生ずるため 食塩のイオン化傾向がますます促進され 逆に集って結晶になる傾向がますます弱められる。

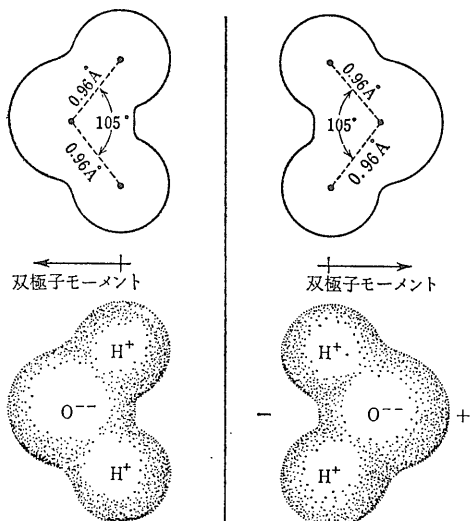


図100 水の双極子モーメント (DAVIS & DAY 1961)

オン1.7mgが含まれている。このように純水な水は電気の不良導体である。それは 水はほとんどイオンに分離せず 2つの電極を純粋な水の中に立てても 電流になる荷電粒子があまりにも少ないためである。

水はイオンにはほとんど分離しないが 図100に示すように水自体がイオンの性質もっている。本図には水は1個の酸素イオン (O<sup>2-</sup>) に2個の水素イオン (H<sup>+</sup>) が付いたものとして表わされている。このような分子は 電場内にあると 正電極端が負の電極に また負電極端が正の電極に向う強い傾向がある。挺子のモーメント(能率)に準じて 双極子モーメント(dipole moment)と呼ばれているこの傾向の強さは 分子内の電荷が分離

4) 水素結合

しかし 水の双極子モーメントだけが 水が溶媒として著しい能力をもつすべての原因ではない。この他の原因を理解するには 水素結合 (hydrogen bonding) という新しい概念を導入しなければならない (DAVIS & DAY, 1969)。上に述べたように 強い共有結合で一体

化されている水同士は この水素結合によって結びつけられて たぐいまれな強さで一体になり 連続した構造をとっているのである。

どんな物質でも 分子同士が十分に接近した時だけ目立つようになる弱い引力が すべての分子間に作用している。この分子間の力はファン・デル・ワールス力 (VAN DER WAALS' force) として知られており 一般に重い分子の間のこの引力は 軽い分子間のそれよりも強い。液体が蒸発するという事は ファン・デル・ワールス力に逆って分子が飛び出すことにほかならないので 重い分子からなる物質の沸点は 軽い分子からなる物質のそれより高い道理である。

水の化学式は もちろん  $H_2O$  であって その分子構造は化学式が  $H_2Te$  (Teはテルル)  $H_2Se$  (Seはセレン) および  $H_2S$  (硫化水素) で示される物質のそれによく似ている。これ等の物質のうち 分子量が129の  $H_2Te$  80の  $H_2Se$  および34の  $H_2S$  の沸点と凝固点は それぞれ  $[-4^{\circ}C$  と  $-51^{\circ}C]$   $[-42^{\circ}C$  と  $-64^{\circ}C]$  および  $[-61^{\circ}C$  と  $-82^{\circ}C]$  である。これから外挿すると 図101にみられるように 分子量が18の  $H_2O$  の沸点および凝固点はそれぞれ  $-80^{\circ}C$  および  $-100^{\circ}C$  となるが よく知られているように 実際には  $100^{\circ}C$  および  $0^{\circ}C$  である。これは 水の分子間には ファン・デル・ワールス力よりもはるかに強い力が作用していることを示している。

この力こそ水素結合によるもので その本質は静電力的な力である。図98をみていただきたい。水の分子では 2つの水素原子と1つの酸素原子とが電子を分け合っているため 水素の原子核である陽子が外界に露出しているようにみえる。これ等の露出した陽子は 他の単独の電子や 一対になっていない電子に引力を及ぼす。そして 酸素原子のL殻は一見3対の電子をもっているが 図97として示した酸素分子の構造から明らかなように そのうち2個の電子は 本来一対をなすものではない。その結果 図102に示されているように 水素結合によって 水1分子は水4分子と結ばれる。それがもっとも完全に行われているのが この図102や図103として示した水の結晶である。

水素結合が水の氷点や沸点に及ぼす影響についてはすでに指摘しておいたが 水の異常に大きい熱容量や  $NH_3$ を除くと最高の値を示す融解熱 (79 cal) 最大の値を示す気化熱 ( $100^{\circ}C$  で 536 cal) 等も同様に説明できる。ちなみに 水1g分子 すなわち18g中の水素エネルギーの総量は6000 cal. もあると計算されている。水の表面張力で明らかな水の異常に大きい凝集力も また水が

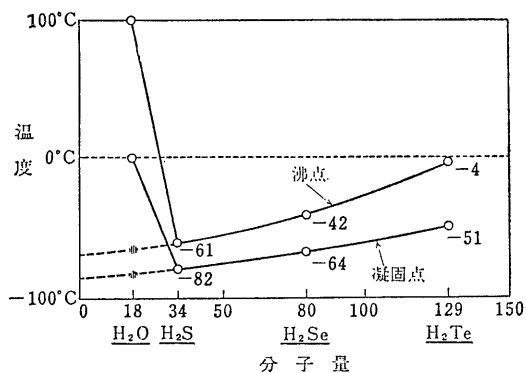


図101  $H_2Te$   $H_2Se$   $H_2S$  および  $H_2O$  の沸点と凝固点  
このグラフは水の異常性をもっとも効果的に表わしている。上の曲線は水と 水に似た分子構造の三つの物質の沸点を結んだものである。下の曲線は同様に凝固点を結んだ曲線である。この曲線を右から左へたどると テルル セレン及びイオウの化合物は滑らかにつながっている。破線はこの曲線をそのまま  $H_2O$  まで延長した場合を描いている。破線の予想に比べると 水の氷点は  $-95^{\circ}C$  のかわりに  $0^{\circ}C$  になり 沸点の予想が  $-80^{\circ}C$  であるのに反して 実際は  $100^{\circ}C$  に上がっている。(DAVIS & DAY 1961)

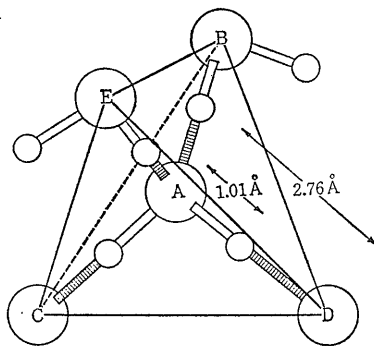
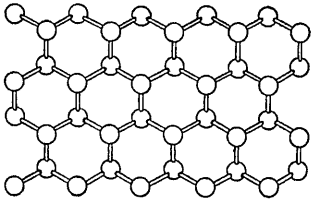


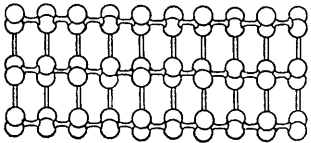
図102 氷の結晶中の水分子の配列  
○ 酸素原子 A B C D E  
○ 水素原子  
はしご 水素結合  
この図では C D の酸素原子を含む水分子の水素原子は描かれていない。BCDEが四面体を構成し その中心にAがある。(堀部 1970)

広く様々な物質に付着して「濡らす」著しい能力も 同様に水素結合によって説明される。

例えば 水が硝子に濡らすのは 水分子の中の露出した水素原子核 (陽子) と 硝子の表面の構成分子である酸素原子とが水素結合を作るため ほとんどの硝子は



上より見た図



横から見た図

図103 もっとも普通な水 (I型) の構造

(堀部 1970)

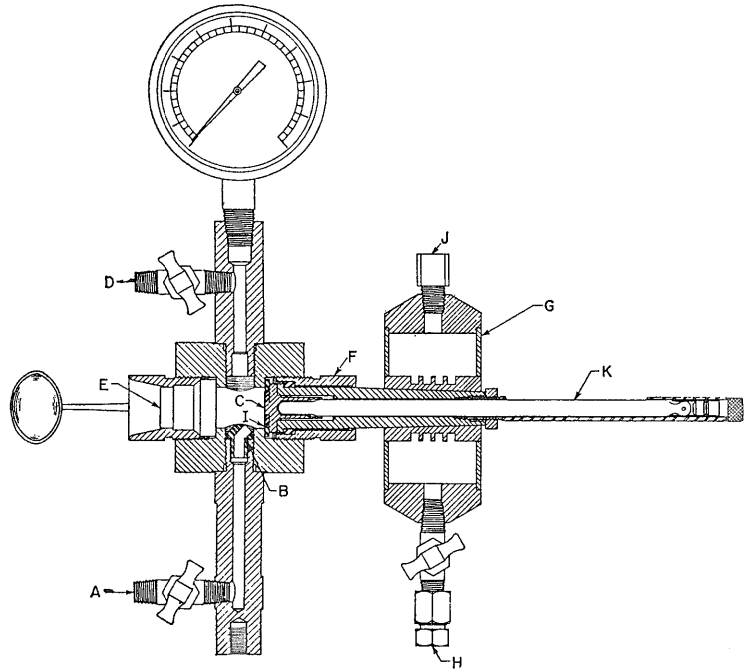


図104

米国鉱山局制定の露点テスター (KATZ et al, 1959)

SiO<sub>2</sub>という化学式をもったシリカでできている。同じ方法で 水は木綿繊維のようなセルローズ (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) や粘土等の酸素が重要な成分である物質を濡らす。

氷が水に浮くこと すなわち氷の比重が水のそれより小さいことも 水素結合によって説明できる。先に述べたように 水分子の中では 電子の対は他の原子と分配し合ったり 1つの原子だけに局在したりして 特殊な電子配列となっているため 分子同士の結合方向には 4つあり その各方向は105° すなわち水分子中の正電荷の間の角度をなしている。その結果 氷の分子中の水分子の配列は図 102 に示すようになっており 1つの分子の中の酸素原子を囲む他の分子中の酸素原子は 正四面体の頂点に位置している。水の温度を降下させると 4°Cに達するまでは密度が増加するのは 水の分子運動が減少するにつれて収縮するからであるが 4°Cに達すると 水素結合が収縮する傾向よりも強い影響をもつようになる。すなわち 4°Cで水分子は水素結合の線に沿って配列を始め 結合線に沿って隙間や開きができるようになる。このようにして 0°Cに至るまで 水は少しずつ隙間を増して膨張するため 密度は減少する。

#### 2.4.2 天然ガス中の水分測定法

天然ガスに対する水の溶解は 蒸気の状態 でガス中に入っている水分の問題である。水分の測定に使われる

おもな方法は 次の3つである。

- i) 露点テスター
- ii) 固体吸着剤
- iii) 液体による吸着と KARL FISCHER 試薬による滴定

##### i) 露点テスター

中級の物理学の教科書にあるルニョーの湿度計 (REGN-AULT's hygrometer) と原理を同じくする米国鉱山局制定の露点テスター (Bureau of Mines dew-point tester) が 広く使われている。これは銀メッキされた金属鏡にガスからガス中の水分が凝結する温度を測定するもので 水と物が形成される温度以上のところについて ガスの実際の平衡飽和温度が測定できる。図104はこの装置の断面図であるが 冷却源は省略されている。バルブAからこの装置に入るガスは 冷却された鏡Cに当るように ノズルBによって曲げられる。この鏡は銅製の冷却桿Fによって冷される。この冷却桿を冷しているのは 冷却器Gの中のプロパン 二酸化炭素 またはある種の液化ガスのような冷却剤の蒸発である。銀メッキされた鏡の面の水が凝結して曇り始める圧力・温度条件を記録するには 圧力計および水銀球温度計が使われる。ドライ・アイスとアセトンとの混合物を冷却剤として使うと この装置は 2500 psia (170 atm) の高圧 -60°F (-51.1°C) の低温まで使える。

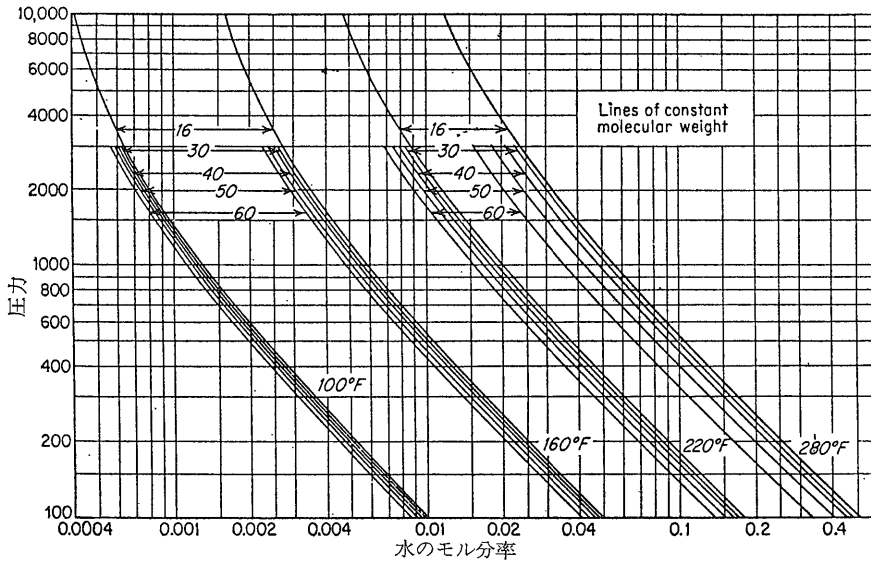


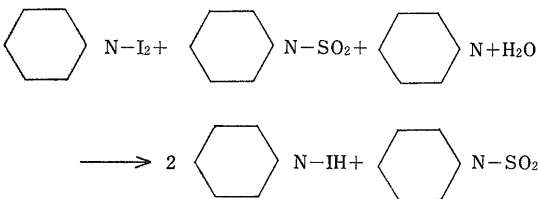
図105  
メタン・ブタン・水システム  
の水分量に及ぼすメタン・  
ブタンの平均分子量の影  
響  
各曲線に付された数字 (16  
30 40 50 60) はメタ  
ン・ブタンの平均分子量で  
ある  
(KATZ et al 1959)

ii) 固体吸着剤

これは単体の揮発性炭化水素類およびそれ等の混合物中の水分の測定によく使われている。過塩素酸マグネシウム  $[Mg(ClO_4)_2]$  のような固体吸着剤を使い その増量から ガス中の水分を正確にきめることができるが それには吸着剤の量 浮力 および半浸透性の継目を通して行われる水の拡散等について 細心の注意を払う必要がある。このような固形乾燥剤は かなり水分を含む低圧天然ガスに使われる。しかし 少量でも高分子量の炭化水素やポリエチレン・グリコールのような液体乾燥剤を含む高圧の天然ガスの水分を 固形乾燥剤を使って測定することは 誤った結果を導き易い。

iii) カール・フィッシャー試薬の使用

水分の測定に使われるカール・フィッシャー試薬 (KARL FISCHER reagent) は ヨウ素 ピリジン (pyridine,  $C_5H_5N$ ) および二酸化硫黄 ( $SO_2$ ) のメタノール溶液である。この試薬と水との主反応は次のとおりである。



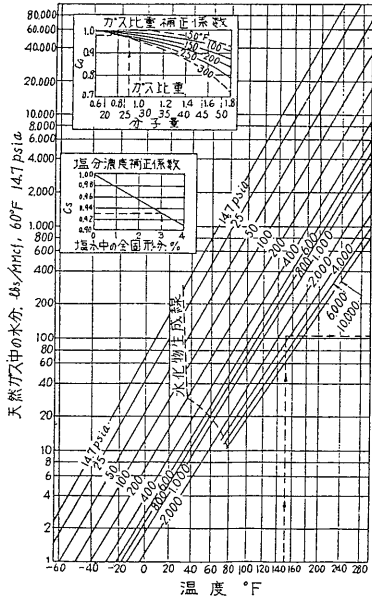
カール・フィッシャー試薬を炭化水素ガス中の水分の決定に応用したのは BRICKELL, W.F. (1952) である。

低圧の場合にも また高圧の場合にも 定量されているガスに溶解している水を ディエチレン・グリコールに吸収させる。そして このポリエチレン・グリコール溶液中の水をカール・フィッシャー試薬で滴定する。この方法によれば ガス MMcf ( $10^6 \text{ft}^3 = 28317 \text{m}^3$ ) 中に 0.6 lb (約 272g) しか含まれていない水分まで測定できる。

2.4.3 天然ガスに対する水の溶解

天然ガスに対する水の溶解は 蒸気の状態ではガス中に入っている水分の問題である。LELAND et al. (1955) によって熱力学的に導かれた結論 および MCKETTA & KATZ (1948) の実験結果等によって作図された図 105 についてみると ガスの分子量が大きくなると 水の分子量が減少することが知られる。MCKETTA & KATZ (1948) の実験は メタン-ブタン-水システムについて行われたもので ガス比重はおよそ 0.555 から 2.071 に また分子量はおよそ 16 から 60 にまたがる。本図について注目されるのは ガスの比重または分子量の増加に伴う水分量の減少は小さく かつ一般に無視できる程度であることである。

また 図 106 は DODSON & STANDING (1944) の実験結果に基づいて作図されたもの (FRICK 1962) で 比重 0.6 の炭化水素ガスに含まれる水分 (純水) に関するダイアグラムである。天然ガスに含まれる水分は一般に塩類を溶解しているから 本図は塩分補正およびガス比重補正を施すことができるように準備されている。本図中のガス比重補正係数 ( $C_G$ ) および塩分補正係数 ( $C_S$ ) は それぞれ次のように定義されている。



$$C_G = \frac{\text{比重 } G \text{ のガス中に含まれる水分 } \text{ lbs}}{\text{比重 } 0.6 \text{ のガス中に含まれる水分 } \text{ lbs}}$$

$$C_S = \frac{\text{塩水と平衡にあるガス中の水分 } \text{ lbs}}{\text{淡水と平衡にあるガス中の水分 } \text{ lbs}}$$

図106 天然ガス中の水分  
ガス比重・塩分補正用の  
ダイアグラムを含む  
(FRICK 1962 石油鉱業便覧より)

$$C_G = \frac{\text{比重 } G \text{ のガス中に含まれる水分 } \text{ lbs}}{\text{比重 } 0.6 \text{ のガス中に含まれる水分 } \text{ lbs}}$$

$$C_S = \frac{\text{塩水と平衡状態にあるガス中の水分 } \text{ lbs}}{\text{純水と平衡状態にあるガス中の水分 } \text{ lbs}}$$

【例題】 圧力 204.14atm 温度 65.56°C で比重 0.9 の炭化水素ガスが塩分 3% の塩水と接しているとき 28.317 × 10<sup>3</sup>Sm<sup>3</sup> (15.6°C, 1 atm) のガスは何 kg の水を含むか。

圧 力 = 204.14 × 14.6960 = 3000 (psia)  
 温 度 = 65.56 × 9/5 + 32 = 150 (°F)  
 ガス量 = 28.317 × 35.315 = 10<sup>6</sup> (ft<sup>3</sup>)

これを使って 図 106 に示した破線にしたがって 比重 0.6 の炭化水素ガス 28.317 × 10<sup>3</sup>Sm<sup>3</sup> 中に含まれる純水量を求めると 105 lbs となる。次に 図106中の補正用ダイアグラムを使って C<sub>G</sub> および C<sub>S</sub> を求めると それぞれ次のようになる。

C<sub>G</sub> = 0.98      C<sub>S</sub> = 0.93

したがって 105 lbs にガス比重・塩分補正を施すと

$$105 \times C_G \times C_S = 105 \times 0.98 \times 0.93 = 95.6 \text{ (lbs)}$$

となる。これは  
 95.6 / 2.2046 = 43.36 (kg)  
 である。

### 2.4.4 水に対するメタンの溶解度

圧力と温度の関数であるメタンの純水に対する溶解度は CULBERSON & MCKETTA (1951) が実験的に求めた 図 107 から求められる。本図においては 縦軸はモル分率によるメタンの純水に対する溶解度の 10<sup>8</sup> 倍で与えられているから これから Nm<sup>3</sup>/kl で示された溶解度を求めるには 縦軸の 0~8.0 という数字に 1.244 を乗ずればよい。何となれば水の 1g 分子は 18.0152g であり またメタンの 10<sup>-3</sup>g 分子の容積はおよそ 22.4136 Nm<sup>3</sup> であるからである。すなわち 後者の数値を前者の数値で割ると 1.244 が得られる。

図 107 にはガス水和物 (gas hydrate) ができる下限を示す破線も与えられている。DAVIS & DAY (1961) によると 1956年 4月刊行の“Scientific American”誌上に 当時の化学者にとってはまことに驚くべき 2つの自然現象を紹介した随筆「水」が掲載された。第一は天然ガス輸送のパイプ中では 水は 68°F (約 20°C) という高い温度で凍ってしまうことである。このためパイプはやわらかい雪で塞ってしまい ガスは止ってしまう。これを現代流にいうと ガス水和物が形成されたのである。第二は 玉蜀黍は正常な氷点 (32°F) よりも 8°F も高い 40°F (約 4.4°C) まで温度が下ると結氷による被害が出ることである。

次にメタンを例にとって説明しよう。メタンの分子と水の分子との間には きわめて微弱ではあるが引力が働くため メタンは僅かながら水に溶解する。ちなみに メタンの分圧が 1 atm の場合 14°C において単位容積の純水が吸収するメタンの標準状態における容積は 0.03779 に過ぎない。ところが 驚くべきことに この僅かなメタンの溶解に伴って 莫大な熱が放出されるのである。通常 溶質と溶媒との反応で放出される熱は 溶解し易いほど大きいと予想されている。それ故メタンが溶け易いヘキサンに溶解する場合には メタンが水に溶解する場合の何10倍もの熱が放出されてよさそうなるものである。ところが 事実には正反対で メタンが水に溶解する場合には ヘキサンに溶解する場合の10倍もの熱が放出されるのである。

この莫大な熱はどこから発生するのであろうか。メタンと水との間の引力は このことを説明するためには

あまりにも微弱である。 研究の結果は メタン分子の周囲を籠のようにとり囲んでいる水の分子から この熱は引き出されていることを明らかにしたのである。

メタン分子はおよそ水の分子の2倍の容積を持っている。 水に溶けたメタン分子はかなり大きいので その側面に相当数の水の分子を抱え込んで 水分子同志の間の引力を断ち切ってしまう。 そのため 水とメタンとが接している境界層で 水の分子は氷の結晶構造をとるようになる。 つまり 水は実際に凍るのである。 これは 氷に圧力を加えると——たとえばスケートの走者の足下では——通常の融点よりもずっと低温で氷が融ける現象のまさに逆の現象である。 圧力が減少すると 逆の効果を凍結に及ぼすことになり 高い温度で氷ができるのである。 結晶化して凍った水化物 (hydrate) になると 結合したメタンと水は溶液外に沈殿する。

同様のことが蛋白質分子と水分子との間の境界面でも起こる。 どんな蛋白質の分子でも水の分子よりはるかに大きく メタンと同様に 無極性でイオンでない原子を数多く集団で含んでいる。 その結果 蛋白質の分子の表面に沿って水の分子が結晶する強い傾向がある。 かりに特殊な環境下におかれて この傾向が実現して水が突然氷になると 急に膨張して生物の組織を決定的に破壊してしまう。 玉蜀黍の結氷の被害が 40°F でも起るのはこのためである。

以上のガス水合物関連の説明のほとんどは DAVIS & DAY (1961) の邦訳 (戸田・小暮 1969) によった。

実際の間隙水は塩水であることが多いから 塩分補正が必要になるが それには DODSON & STANDING (1944) が実験結果から求めた図 108 を使えばよい。 彼等が実験に使ったガスの組成は表63に示されている。 また 彼等の実験は純水および表64のようなイオンを含む2種の塩水について行われた。 したがって図 108 によって 塩分補正を行うことは メタンについては完全なものとはいえない。 しかし 表63の混合炭化水素ガスはモル分率で0.8851ものメタンを含んでいるから 図 108 によって 塩分補正を行うことは 実際問題としてさし支えない。

同じ混合炭化水素ガスを使って彼等が求めた純水に対する溶解度の図 109 が使われることもあるが 純メタンに対する図 107 がある以上 それは避けるべきであろう。 図 109 から  $\text{Sm}^3/\text{kl}$  で示された溶解度を求めるには縦軸の数値に 0.1781 を乗ずればよい。 何となれば  $1\text{m}^3$  は  $35.315\text{ft}^3$  であり また  $1\text{kl}$  は  $6.2892\text{bbl}$  であるからである。 そして  $6.2892/35.315$  が 0.1781 にほかならない。 それからさらに  $\text{Nm}^3/\text{kl}$  で示された溶解度を求め

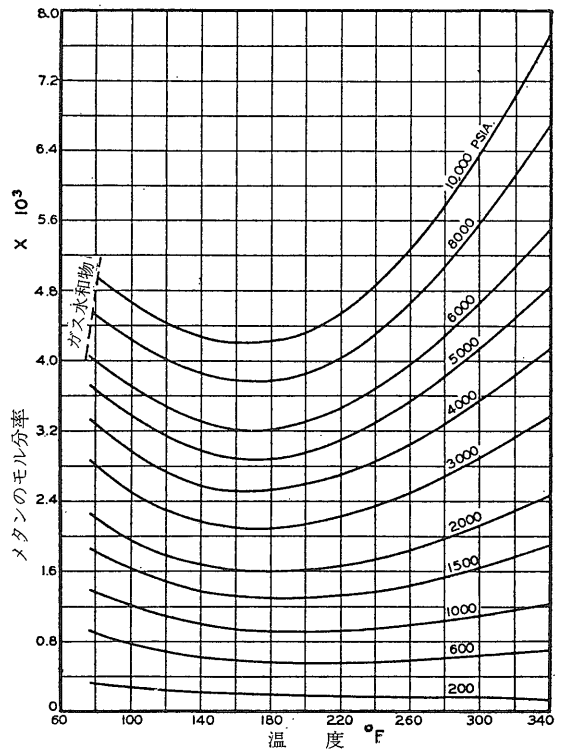


図107 純水に対するメタンの溶解度 (CULBERSON & MCKETTA 1951)

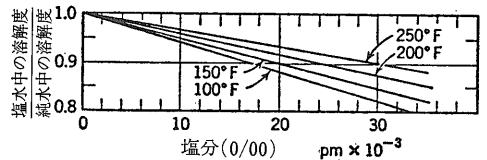


図108 メタン主成分とする炭化水素の水に対する溶解度の塩分補正 (DODSON & STANDING 1944)

表63 DODSON & STANDING の実験に使われたガスの組成

成 分	モ ル 分 率
CH <sub>4</sub>	0.8851
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0602
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0318
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0046
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0085
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0098
and heavier	
	1.0000

(DODSON & STANDING 1944)



るには さらに0.9460を乗ずればよい。何となれば基準状態は 15.6°C かつ 1気圧で規定されているからである。結局図 109 を使って初めから Nm<sup>3</sup>/kl で示された溶解度を求めるには 図109の縦軸の数値に 0.1685 を乗ずればよい。便法として メタンの BUNSEN の吸収係数 (表65, 図110) と HENRY の法則とを組合せて メタンの純水に対する溶解度を求め それに図 108 を使って塩分補正を施すこともよく行われているが HENRY の法則が気体の分子の大きさを無視した気体の分子運動論

表64 DODSON & STANDING の実験に使われた塩水の組成

成分	単位 1/10 <sup>6</sup>	
	塩水 A	塩水 B
Na <sup>+</sup>	3,160	12,100
Ca <sup>++</sup>	58.1	520
Mg <sup>++</sup>	39.8	380
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.0	5.3
Cl <sup>-</sup>	4,680	20,000
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	696	980
I <sup>-</sup>	0.0	130
	8,633.9	34,115.3

(DODSON & STANDING 1944)

表65 CH<sub>4</sub> の純水に対する吸収係数 (1気圧)

温度 (°C)	吸収係数	温度 (°C)	吸収係数
0	0.05563	20	0.03308
1	0.05401	21	0.03243
2	0.05244	22	0.03180
3	0.05093	23	0.03119
4	0.04946	24	0.03061
5	0.04805	25	0.03006
6	0.04669	26	0.02952
7	0.04539	27	0.02901
8	0.04413	28	0.02852
9	0.04292	29	0.02806
10	0.04177	30	0.02762
11	0.04072	35	0.02546
12	0.03970	40	0.02369
13	0.03872	45	0.02238
14	0.03779	50	0.02134
15	0.03690	60	0.01954
16	0.03606	70	0.01825
17	0.03525	80	0.01770
18	0.03448	90	0.01735
19	0.03376	100	0.0170

(LANGE 1939)

(kinetic theory of gases) から導かれることから明らかに かなり過大な溶解度を与える。

図 108 の塩分補正ダイアグラムは塩分と温度との関数として与えられているのに対して ガス付随水の分析表にみられるCl<sup>-</sup>は 一般に mg/l または g/l で与えられている。20°C におけるそれがいわゆる塩素度であるがこれは一般に室温で測定されているから g/l で示された Cl<sup>-</sup> を塩素度 (chlorosity) と考えてさし支えないこと

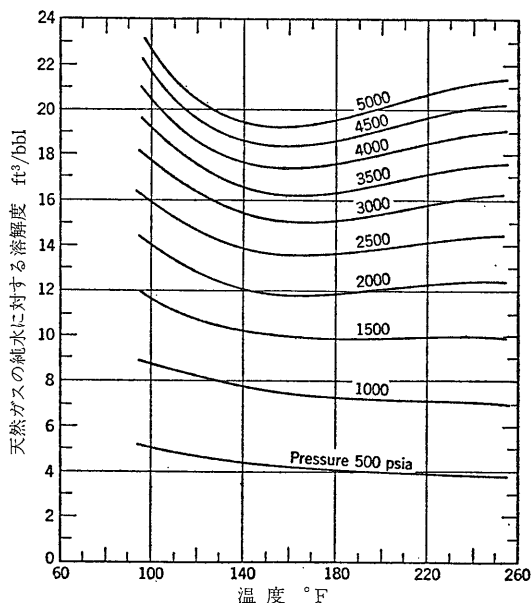


図109 メタンを主成分とするガスの純水に対する溶解度 (DODSON & STANDING 1944)

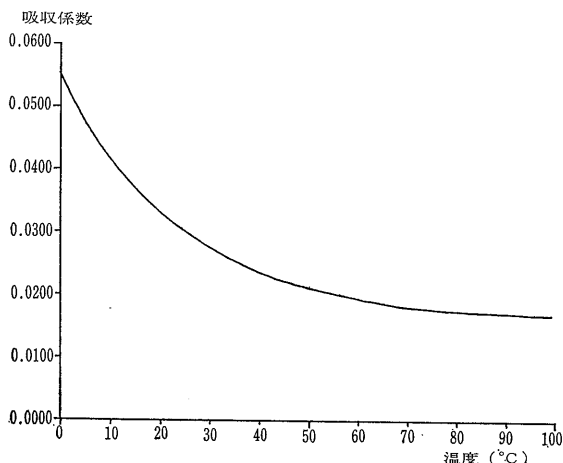


図110 1気圧におけるCH<sub>4</sub> の純水に対する溶解度 (BUNSEN の吸収係数)

が多い。しかし塩分 (salinity, ‰) を塩素度から求める式はないから次に塩素度と塩素量 (chlorinity, ‰) との関係を求める必要がある。SVERDRUP et al. (1942) によれば塩素度と塩素量との間には表66に示すような関係がある。これを直角座標にプロットしてみると両者によって規定される諸点は肉眼的にみて一直線上に並んでいる。したがって表66から両者の関係はおよそ次のようになる (図111)。

$$\text{塩素量}(\%) = 0.424 + 0.954 \times \text{塩素度}(\text{g/l})$$

そして塩分と塩素度との関係は

$$\text{塩分}(\%) = 1.80655 \times \text{塩素量}(\%)$$

であるから塩素度→塩素量→塩分という順序で塩素度から塩分を求めることができる。

上の塩素度から塩素量への換算式は本来表66に示された範囲内に限定して使用されなければならない。しかし表66から読みとれるように塩素度と塩素量との差は両者が小さくなるほど小さくなっているから塩素量 < 15.00% で塩素度 < 15.28 g/l のところに対しては

$$\text{塩素量}(\%) = 0.982 \times \text{塩素度}(\text{g/l})$$

という式 (図111) を使って塩素度から塩素量を求めても実際問題として差し支えない。以上に述べたことはもともと現在の海水について定義されたことを地

表66 塩素量 (chlorinity) と塩素度 (chlorosity)

塩素量, ‰	15.00	16.00	17.00	18.00	19.00	20.00	21.00
塩素度, g/L	15.28	16.32	17.37	18.41	19.46	20.51	21.57
差	.28	.32	.37	.41	.46	.51	.57

(SVERDRUP et al., 1942)

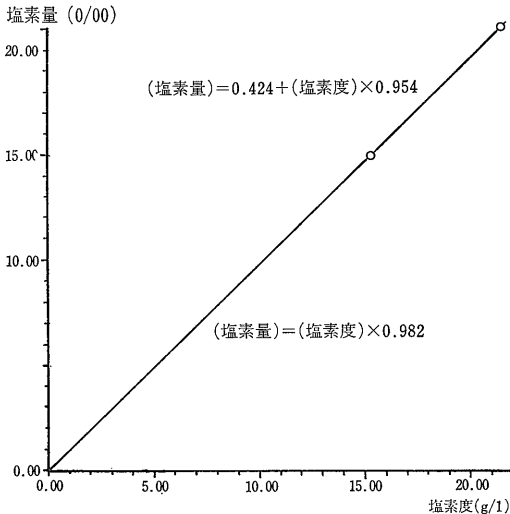


図111 塩素量と塩素度との大体的関係

下の塩水にも適用できると仮定した上での話しである。

〔例題〕 塩素度20g/lの塩水に対する140.6kscで65.6°Cにおけるメタンの溶解度 (Nm<sup>3</sup>/kl) を求めよ。

$$\text{塩素量} = 0.424 + 0.954 \times 20 = 19.504(\%)$$

$$\text{塩分} = 1.80655 \times 19.504 = 35.235(\%)$$

$$\text{圧力} = 140.6 \times 14.2235 = 2000(\text{psia})$$

$$\text{温度} = 9/5 \times 65.6 + 32 = 150(^{\circ}\text{F})$$

$$\text{溶解度} = 1.65 \times 10^{-3} \text{モル分率}$$

$$= 1.65 \times 1.244 = 2.053(\text{Nm}^3/\text{kl})$$

$$\text{補正率} = 0.83$$

$$\text{溶解度} = 2.053 \times 0.83 = 1.704(\text{Nm}^3/\text{kl})$$

次にこれを BUNSEN の吸収係数と HENRY の法則から求めてみよう。表66から60°Cと70°Cとの間の BUNSEN の吸収係数の変化が直線的であるとして65.6°Cにおけるそれを求めると0.01882となる。これから65.6°Cで140.6kscにおけるCH<sub>4</sub>の純水に対する溶解度を求めると

$$0.01882 \times 140.6 = 2.646$$

となる。これに先に求めた塩分補正率を乗ずると

$$2.646 \times 0.83 = 2.196$$

となる。これは先に CULBERSON & MCKETTA (1951) の実測によるグラフを使って求めた値1.704の28.87%すなわち3割増しという大きな値である。

### 2.4.5 地層容積係数

圧力の関数としての水の地層容積係数 (water-formation volume factor) をプロットすると一般に図112のようになる。圧力が P<sub>0</sub> から P<sub>s</sub> に減ずると流体の膨脹のため地層容積係数 β<sub>w</sub> の値は増加する。圧力が P<sub>s</sub> 以下になるとガスが発生するが天然ガスの塩水に対する溶解度は小さいので液相の容積係数の増加率の減少は比較的小さい。この増加率の減少は通常液体の膨脹する割合を下まわるので圧力が飽和圧を超えない限り β<sub>w</sub> は増加し続ける。しかし圧力の低下に伴う容積係数の増加率は圧力が P<sub>s</sub> 以上のところより P<sub>s</sub> 以下のところにおいて小さい。なおわが国では地層容積係数を略して容積係数と呼ぶことが多い。

圧力が飽和圧以下の場合の水—地層容積係数の実験値は図113に示されているとおりである。この図表は表64に示した組成の炭化水素ガスを使って DODSON & STANDING (1944) が得た資料に基づき BURCIK (1957) によって作図されたものである。各対をなす曲線のうち上の方の曲線は溶存ガスを含む純水について定温下における圧力の関数として水—地層容積係数 β<sub>w</sub> を

示したものである。また 下の方の曲線は 定温下における圧力の関数として 純水の水—地層容積係数  $\beta_w$  を示したものである。圧力の減少に伴って  $\beta_w$  は明らかに増加するが 実験された圧力の範囲内では その増加率は僅かである。

図113は飽和圧以下の場合の  $\beta_w$  の値を求めるのに使われる。塩水の場合には まず純水の場合について  $\beta_w$  の値を求め それに図108を使って求められる塩分補正を乗ずればよい。

【例題】 100万分の20,000の全固形物を含む塩水について 136.1 atm 65.6°Cにおける  $\beta_w$  を求めよ。

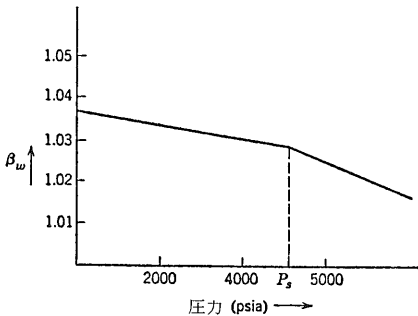


図112 油（ガス）層温度における水—地層容積係数の圧力による模式的な変化 (BURCIK 1957)

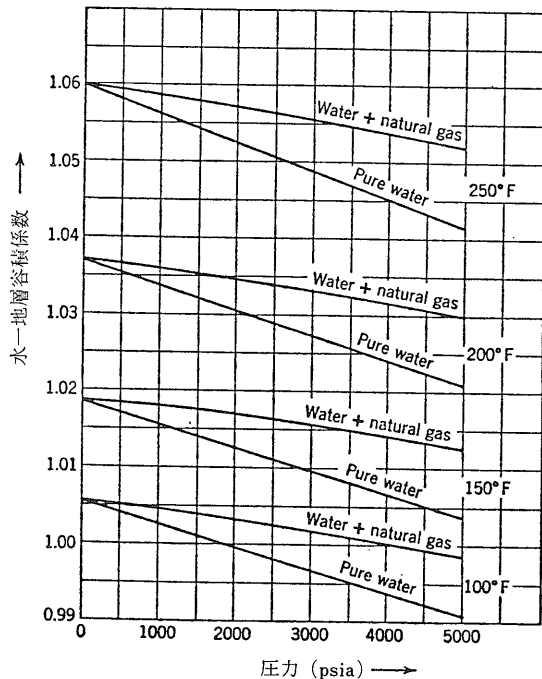


図113 水—地層容積係数の圧力による変化 (BURCIK 1957)

塩 分 =  $20 \times 10^3 / 10^6 = 20\%$   
 圧 力 =  $136.1 \times 14.696 = 2000$  (psia)  
 温 度 =  $65.6 \times 9/5 + 32 = 150$  (°F)

図109は表64に示された組成の炭化水素ガスを用いた実験に基づいて作成されているから 図109を使って 2000psia 150°Fにおける純水および塩分20%の塩水に対する上記炭化水素ガスの溶解度を求めると それぞれ 11.9 Sft<sup>3</sup> および 10.7 Sft<sup>3</sup> となる。図113から 11.9 Sft<sup>3</sup> の炭化水素ガスの溶解に起因す  $\beta_w$  の増加は

$$1.017 - 1.013 = 0.004$$

である。また 10.7 Sft<sup>3</sup> の炭化水素ガスの溶解に起因する  $\beta_w$  の増加は

$$(10.7 / 11.9) \times 0.004 = 0.0036$$

に過ぎないであろう。したがって 求める  $\beta_w$  の値は

$$1.013 + 0.0036 = 1.0166$$

である。

#### 2.4.6 圧縮係数

飽和圧を起える圧力下における  $\beta_w$  の値は ガスで飽和された同源水の圧縮係数によって決定される。圧縮係数は温度 (°F) および圧力 (psia) の関数として図114

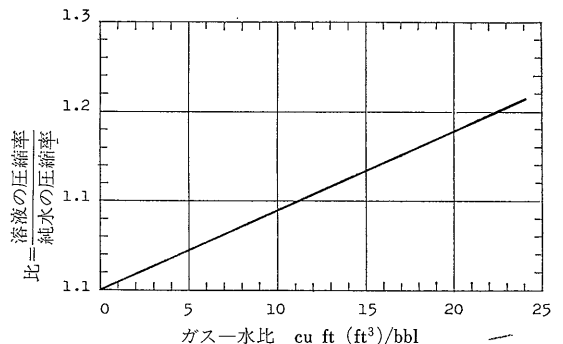
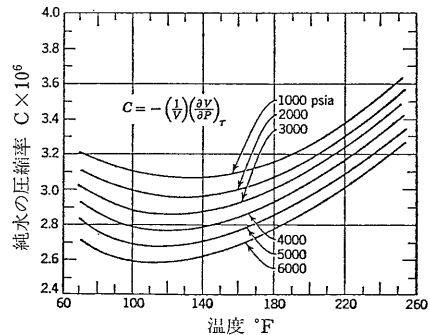


図114 水—圧縮率に及ぼす溶解ガスの影響 (DODSON & STANDING 1944)

に与えられている。本図の上の方の図は純水またはガスを含まない塩水の圧縮係数である。また下の方の図は溶解ガス(表64)による圧縮率の増加にかかわる補正率を得るのに使われる。

【例題】 ガスで飽和された20,000ppmの全固形物を含む塩水の2000psiaで150°Fにおける圧縮係数を計算せよ(BURCIK 1957)。

図115の上の方の図からガスを含まない塩水の与えられた条件下の圧縮係数は  $3.0 \times 10^{-6}$  bbl/bbl/psia である。また図109から与えられた条件下におけるガスの溶解度は10.7 Sft<sup>3</sup>/bblであるからこのガスで飽和された上記塩水の圧縮係数の補正率は図114の下の方の図から1.1である。したがって求める圧縮係数は

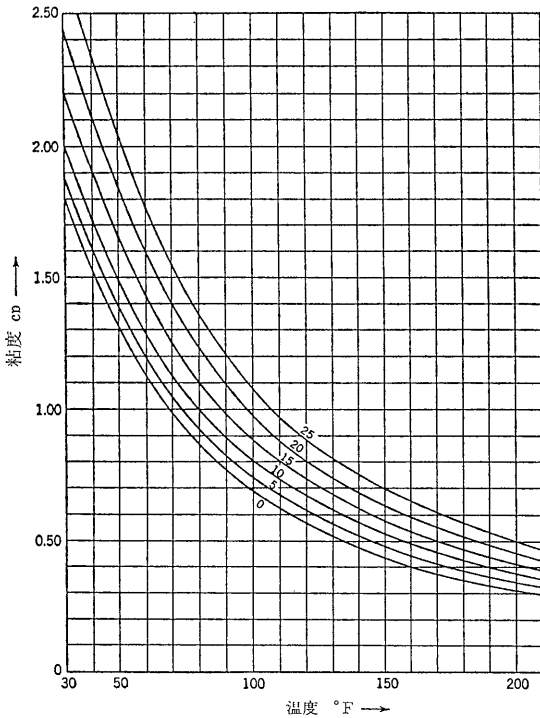


図115 1気圧における純水および塩水の粘度の温度および濃度(g/100g)による変化 (BURCIK 1957)

表67 純水の粘度の圧力および温度による変化

圧力 (psia)	温度			
	32°F	55.5°F	86°F	167°F
14.22	1.79 c.p.	1.40 c.p.	0.876 c.p.	0.398 c.p.
7 110	1.68 c.p.	1.35 c.p.	0.897 c.p.	0.413 c.p.
14 220	1.65 c.p.	1.33 c.p.	0.922 c.p.	0.429 c.p.

(BRIDGEMAN 1926 in BURCIK 1957)

$3.0 \times 10^{-6} \times 1.1 = 3.3 \times 10^{-6}$  bbl/bbl/psia である。

与えられたガスで飽和された水の圧縮係数も図114を使っていかなる温度および圧力の場合にでも求めることができる。したがって飽和圧を上まわるどんな圧力範囲における平均圧縮係数も計算できる。飽和圧を上まわる圧力下における  $\beta_w$  の値は次の式を使って算出される。

$$\beta_w = \beta_{ws} \{1 - C_{avg} (P - P_s)\}$$

ここに  $\beta_w$  : 飽和圧を上まわる圧力  $P$  における水—地層容積係数の値

$\beta_{ws}$  : 飽和圧  $P_s$  における水—地層容積係数の値

$C_{avg}$  :  $P$  から  $P_s$  までの圧力範囲における平均圧縮係数

#### 2.4.6 粘 度

純水の粘度(粘性)に及ぼす圧力の影響は BRIDGEMAN (1926 in BURCIK 1957) によって研究された。表67は彼が得た結果の一部である。本表に見られるように純水の粘度は温度によって大きく変化するが圧力による変化は小さい。水に塩分を加えると図115に見られるように粘度は増加する。本図は1気圧下における100gの水に0, 5, 10, 15, 20および25gのNaClを加えた場合について示されている。これにさらにCH<sub>4</sub>などの気体が溶解していると粘度は減少すると推測される(BURCIK 1957)。以上に述べたことから地下のガス付随水(地層水)の粘度が必要な場合には実際問題として図116のNaClが0の線から1気圧における値を求めて使っても差し支えないことが知られる。

#### 人 事 異 動

昭和56年12月1日  
工業技術院

地質調査所では12月1日付で次のとおり人事異動が行われました。

(氏 名)	(新)	(旧)
礪見 博	辞職	地質調査所長
隔山 淳治	地質調査所長	地質調査所次長
沢 俊明	地質調査所次長	地殻熱部長
角 清愛	地殻熱部長	地殻熱資源課長