

課題名	永久凍土地帯のメタンハイドレートの安定性と生成解離		
担当研究機関	独立行政法人産業技術総合研究所		
研究期間	平成13-17年度	合計予算額 (当初予算額 ベース)	66,152千円 (うち17年度 10,074千円)
研究体制	(1) 永久凍土地帯のメタンハイドレートの安定性と生成解離 (独立行政法人産業技術総合研究所、一部国立大学法人北見工業大学へ研究委託)		
研究概要	<p>1. 序 (研究背景等)</p> <p>メタンハイドレートは、メタンと水から成る氷状の固体物質であり、低温高压条件下で生成する。外觀は氷と類似しているが、その結晶は、水分子が形成する籠状構造 (I型構造: 12面体と14面体) の中にメタン分子が包蔵される構造を持つ。包蔵されるメタンは、水1ccに対して、標準状態換算約200ccに達する。メタンハイドレートの生成平衡条件は、低温ほど平衡圧力が低く、温度0℃ならば約2.6MPaである。このメタンハイドレートが安定に存在し得る温度圧力条件は、永久凍土地帯や大陸縁辺部の海底堆積層ならば満たされる。事実、シベリアやアラスカの永久凍土地帯と深海底において、メタンハイドレートの分布が確認されている。永久凍土地帯と深海底に分布するメタンハイドレートの量は、それぞれ$5.7 \times 10^{13} \text{ m}^3$ (炭素換算31Gt) と $(5-25) \times 10^{15} \text{ m}^3$ (炭素換算(2.7-13.7) $\times 10^3$ Gt) と推定されており、地球表層における主要な炭素貯留源と考えられている。</p> <p>永久凍土地帯と深海底のメタンハイドレートは、環境変動による温度と上載荷重の変化に対応して、その解離 (あるいは生成) により地球温暖化ガスを放出 (あるいは吸収) する。分布深度が浅い永久凍土地帯では、深海底より、環境変動に対する応答が顕著と推定される。メタンの地球温暖化係数を考慮すると (100年間の影響を想定して21)、永久凍土地帯のメタンハイドレートは、世界で1年間に排出される炭酸ガス (炭素換算6Gt) の約110倍の地球温暖化作用を及ぼすポテンシャルを有する。従って、地球温暖化現象を検討するためには、環境変動に伴なう永久凍土地帯のメタンハイドレートの挙動解明が不可欠である。そのためには、凍土環境下におけるメタンハイドレートの安定性及び生成解離過程に関する基礎特性を解明しなければならない。特に、ロシアとカナダにおける研究によると、永久凍土地帯では、熱力学的な安定深度より浅い凍結層内にメタンハイドレートが賦存することが指摘されている。永久凍土地帯浅層のメタンハイドレートの生成解離挙動は、地球温暖化との相互作用を検討するために特に重要であるが、その安定化機構と生成解離過程は明らかとなっていない。本研究は、永久凍土地帯のメタンハイドレートの生成解離と安定性を検討するものである。</p> <p>2. 研究目的</p> <p>メタンハイドレートの相変化潜熱は、DSC (示差走査熱量計) による測定によれば、$54.19 \pm 0.28 \text{ kJ/mol}$ である。この値は、メタンハイドレートの水和数を6.0 (メタンハイドレートの組成: $\text{CH}_4 \cdot 6.0\text{H}_2\text{O}$) として単位質量あたりに換算すると、$437.02 \pm 2.26 \text{ kJ/kg}$ となり、他の物質と比較して特に大きい。相変化潜熱が大きいために、メタンハイドレートの生成と解離においては、その速度を決定する因子として、生成熱 (発熱) の散逸過程と分解熱 (吸熱) を補償する伝熱過程が重要となる。このために、メタンハイドレートの生成・解離挙動を検討するためには、メタンハイドレート近傍の地層の熱物性、特に熱伝導率が重要となる。メタンハイドレートは、永久凍土地帯と深海底のいずれにおいても、堆積物粒子の間隙中に水またはガスと共存している。温度0℃における氷の熱伝導率は、$2.2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であり、水の熱伝導率 $0.561 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ より約4倍大きい。このために、永久凍土地帯のメタンハイドレートは、深海底のメタンハイドレートよりも、温度変動の影響を受け易いと考えられる。永久凍土地帯のメタ</p>		

ンハイドレートの安定性と動的挙動を検討するためには、メタンハイドレートの上部に存在する凍土層の熱特性を把握することが重要である。このため、平成 17 年度は、氷の産状を考慮して、人工凍土試料の熱伝導率を測定した（凍土層の熱伝導特性に関する研究）。

^{13}C -NMR 法によるガスハイドレートの構造解析は、これまでの研究により、多くの有用な知見が得られることが分かった。しかしながら、ハイドレート試料の ^{13}C -NMR スペクトルの測定にあたって、「低温」そして「固体」という測定試料側の制約がある。「固体」の「異方性」については、マジック角 ($54^{\circ}44'$) という特殊な角度で試料を高速回転させる方法(Magic Angle Spinning 法)により解決できる場合がある。また、 ^{13}C 核の長い緩和時間に対応するために交差分極法(Cross-Polarization)が有効とされている。この二つの手法を組み合わせる手法を「CP-MAS 法」という。昨年度に引き続き、平成 17 年度は、ガスハイドレートの構造解析および安定性評価に、CP-MAS ^{13}C -NMR 法がどの程度有効に活用できるかを明らかにすることを目的とした(NMR (核磁気共鳴) 法によるガスハイドレートの安定性と生成解離に関する研究)。

3. 研究の内容・成果

(1) 凍土層の熱伝導特性に関する研究

実験方法は以下の通りである。均質な湿潤砂を得るために、温度 -15°C の低温実験室にて粒径 $500\mu\text{m}$ 以下に篩分けした氷粒子と砂を混合した後、常温で氷を融かした。砂試料として、豊浦標準砂(豊浦珪石鉱業製、50%粒径 $212\mu\text{m}$ 、真密度 $2.670\text{g}/\text{cm}^3$)を用いた。含水比(乾燥砂と氷の質量比)は、4.7%から19.0%の範囲である。湿潤砂は、スライドハンマーを用いてアクリル製円筒(外径 83mm 、内径 65mm 、長さ 140mm)に密充填した後、温度 -15°C の低温実験室で凍結させた。油圧ジャッキを用いてアクリル円筒から凍結砂を取り出した後、電動カッターにて、直方体($100\text{mm} \times 50\text{mm} \times 30\text{mm}$)の供試体に成形した。熱伝導率に対する凍結砂の産状の影響を検討するために、この試料作製法とは別に、温度 -15°C の低温実験室内で2流体ノズルを噴霧して作製した微細な氷(篩分けによる粒度 $106\mu\text{m}$ 以下)と豊浦標準砂を混合した試料も作製した。さらに、カオリナイト70%とクローライト(緑泥石)30%から成る粘土試料(山陽クレー製カオリンHA)を用いて、水飽和状態の粘土を凍結させた試料を作製した(間隙率51.4%)。

凍結砂の熱伝導率の測定には、ガスハイドレート産状解析装置(京都電子工業製迅速熱伝導率計QTM-500型)を用いた。測定方法は、非定常細線加熱法(熱線法、プローブ法)である。この測定法は、無限円柱と見なせる均質な試料の軸中心に細いヒーター線を直線状に張り、ヒーター線に一定電力(熱量)を与えて、試料の昇温カーブの勾配から熱伝導率を求めるものである。測定は温度 -15°C の低温実験室にて行なって、測定中の試料温度の上昇は約 5°C に抑えた。また、凍結砂の構造を観察するために、堆積層間隙構造観察装置(オムロン製デジタルファインスコープVCR800型)と画像記録装置(ニコン製カメラコントロールユニットDS-U1型)を用いた。

熱伝導率に対する凍結砂の産状の影響を検討するために、凍結砂の間隙率と氷飽和率を求めた。間隙率は、砂以外(氷、空気)の体積と試料全体の体積の比である。氷飽和率は、間隙と氷の体積比であり、含水比、凍結砂のかさ密度及び砂粒子と氷の真密度から算出した。湿潤砂を凍結させて作製した試料の特性は、含水比4.7%~19.0%、間隙率41.2%~42.5%、氷飽和率20.0%~79.4%だった。試料作製時に調整した含水比に比例して氷飽和率は増加したが、間隙率はほぼ一定となった。すなわち、砂が形成する骨格構造はいずれの試料でも同じであり、熱伝導率に対する氷飽和率の影響を検討するために適した構造である。一方、微細な氷と砂の混合試料の特性は、含水比5.7%~12.1%、間隙率54.0%~64.0%、氷飽和率14.1%~19.8%だった。顕微鏡観察により、湿潤砂を凍結した試料は、氷飽和率の増大とともに、砂の間隙が氷で固結されることが分かった。一方、微細な氷と砂を混合した試料の間隙には、直径 $100\mu\text{m}$ 以下の氷粒子が認められて、氷が砂に固結していないことが確認された。

氷を含まない豊浦標準砂の熱伝導率は、 $0.242\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ だった(間隙率41.0%、温度 -5.7°C)。湿潤砂を凍結した試料の熱伝導率は、氷飽和率の増大とともに大きく増加した。氷飽和率74.9%の試料の熱伝導率は、 $4.01\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ (-10.4°C)であり、氷を含まない試料の約17倍となった。一方、微細な氷と砂を混合した凍結砂の熱伝導率は、湿潤砂を凍結した試料の値よりも小さく、氷飽和率に対する依存性が小さかった。このことから、凍結土壌の熱伝導率は、氷飽和率のみならず、氷の産状に大きく依存することが明らかとなった。特に、砂と氷が固結した産状では、熱伝導率が大きくなることが分かった。水飽和状態で凍結させた粘土の熱伝導率は、凍結前後において、それぞれ $2.022\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ (23.3°C)と $2.938\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ (-9.8°C)であり、湿潤砂を凍結させた試料の測定値より小さかった。

(2) NMR (核磁気共鳴) 法によるガスハイドレートの安定性と生成解離に関する研究

実験に用いた人工のハイドレートは、ステンレス製低温高圧用オートクレーブを用いて合成した。反応容器中に所定量の水および各種ガスを導入し、所定温度に保持した低温恒温槽に浸し、反応器内

部を攪拌することにより調製した。また、所定温度に設定された低温室内に設置されたミル式ハイドレート合成装置を用いて、氷を所定条件のガスと接触させることによって合成した。合成によって得られた試料は、液体窒素温度で保存した。混合ガスハイドレートの調製にあたっては、導入ガス組成についてガスクロマトグラフを用いて分析するとともに、反応容器内ガスおよびハイドレート分解ガスについても、適宜ガスクロマトグラフを用いて分析を行った。

^{13}C -NMR スペクトルの測定には、日本電子製 JNM-AL400 (400MHz)を用い、固体試料測定用プローブを装着して行った。また、低温測定のために、温度可変装置を装着した。試料管としては、ジルコニア製のもの(6mm ϕ x22mm)を用いた。ハイドレート試料の試料管への導入は、液体窒素中で、試料管に霜が付着しないように注意を払いながら、すばやく導入した。外部標準物質としてポリジメチルシラン(PDMS)を用い、測定温度 -30°C のスペクトルをリファレンスとした。

本測定手法により、温度 -150°C の低温までスペクトル観測が可能であることがわかった。純メタンハイドレートの分解に及ぼす温度の影響を -90°C 、 -80°C と -75°C で調べた。 -90°C における、1回目の測定時のスペクトル強度に対する所定時間経過後のスペクトルの相対強度の変化を検討した。 -80°C と -75°C では、温度が高くなるとスペクトル強度の減少速度が速くなる結果が得られた。

メタン-エタン混合ハイドレートについて、CP-MAS ^{13}C NMR スペクトルを測定した。small ケージ中のメタンについては、エタンの割合によらず、ケミカルシフト値が約 -2ppm と、純メタンハイドレートの場合と同程度の値を示す。それに対して large ケージ中のメタンは、仕込みガス中にエタンが少量混入した場合からその割合が 15%程度まで、約 -6ppm と低磁場側へシフトする。その際、エタンについても約 8ppm と低磁場側へシフトする。I型とII型の比較では、どちらの場合も small ケージが 12 面体であるのに対し、large ケージは、I型の場合 14 面体、II型の場合 16 面体である。 ^{13}C -NMR 測定の結果は、large ケージにおいてケージとゲスト分子間の相互作用が弱まることを示唆し、結晶構造が I型からII型に変わることに対応する。さらにエタンの比率を上げ、50%以上にすると、メタン、エタンともにI型構造のケミカルシフト値を示す。このように、メタン-エタン系については、エタン濃度の増加とともにI型 \rightarrow II型 \rightarrow I型の構造変化が確認された。

^{13}C -NMR スペクトルにおけるケミカルシフト値の違いから、エタン濃度の変化に伴う結晶構造の変化を解析できることが分かったが、さらに得られたスペクトルからハイドレート構造中のガス組成を評価する方法を検討した。 ^{13}C -NMR スペクトルにおける CH_4 と C_2H_6 によるピーク面積から、ハイドレート中のエタン濃度を見積もった。混合ハイドレート試料の分解により発生したガスを捕集してガスクロマトグラフを用いて分析したエタン濃度と比較したところ、両者の間に良好な直線関係が認められ、 ^{13}C -NMR スペクトルのピーク面積からガス組成を評価できることがわかった。

メタン-エタン混合ハイドレートにおいて、ハイドレート中のエタン濃度が 60%程度の場合、I型構造とII型構造の混在したハイドレートが得られる場合がある。このような試料について、種々温度における分解過程を調べることができれば、ガスハイドレートの安定性に及ぼす結晶型の影響に関する知見を得ることができる。エタン濃度 57%の試料は、その ^{13}C -NMR スペクトルから、I型とII型の混在したハイドレートであることがわかる。この試料について、 -110°C から -65°C の範囲において、一定温度条件下での分解過程を調べた。温度 -110°C の低温では、測定時間の範囲では、I型とII型ともほとんど分解しない結果となった。 -75°C と -70°C では、I型とII型が同様に分解する傾向を示すが、 -65°C ではI型に比べてII型が速く分解する結果が得られた。

4. 考察

(1) 凍土層の熱伝導特性に関する研究

含水比を調整した湿潤砂の凍結試料及び微細な氷と砂の混合試料の熱伝導率測定結果について、凍結砂を構成する砂粒子、氷及び空気の3相の熱伝導率を用いてモデル計算を行なった。使用したモデルは、Maxwellの混合誘電体の理論を熱伝導率に適用した直列モデルと並列モデルであり、熱流の方向に対して3相がそれぞれ直列と並列に層状を成して配置したものである。両モデルは、熱伝導率の最小値と最大値を与える。氷と空気の熱伝導率については、それぞれ本実験による実測値 ($2.302\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$) と文献値 ($0.0241\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$) を用いた。砂粒子の熱伝導率は、パラメータとした。豊浦標準砂は、天然材料のため多成分であるが、石英砂を主とする。石英の熱伝導率は、結晶方位による異方性があり、結晶主軸と直角ならば $5.4\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、平行ならば $6\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ である。このため、砂粒子の熱伝導率を $5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ~ $6\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ とした。

氷を含まない豊浦標準砂、及び氷飽和率が小さい試料の熱伝導率は、直列モデルの計算値に近かった。直列モデルの計算値は、氷飽和率及び砂粒子の熱伝導率に対する依存性が小さかった。微細な氷と砂を混合した試料の熱伝導率は、氷飽和率が増加しても、直列モデルによる計算値に近かった。一方、湿潤砂を凍結した試料の熱伝導率は、氷飽和率の増大とともに、並列モデルによる計算値に近づいた。熱伝導率の実測値とモデルの比較結果は、試料構造の観察結果を合わせて検討すると、氷の産状に対する熱伝導率の依存性を示すものと考えられる。すなわち、氷飽和率が小さい砂試料及び微細な氷と砂を混合した試料では、砂粒子と氷が固結していないため、砂粒子間の接触熱抵抗が大きい直

列モデルによる計算値に近く、熱伝導率が小さい。一方、湿潤砂を凍結させた砂試料は、砂と氷の固結が強いために、氷飽和率の増加とともに、砂粒子間の接触熱抵抗が小さい並列モデルによる計算結果に漸近する。このことから、凍結砂の熱伝導率は、氷飽和率ばかりでなく、間隙内の氷の産状に大きく依存することが明らかとなった。これにより、永久凍土地帯のメタンハイドレートの生成・解離挙動を見積もるために、主要な律速因子である凍土層の伝熱特性を評価することが可能となった。

(2) NMR (核磁気共鳴) 法によるガスハイドレートの安定性と生成解離に関する研究

固体試料のNMR測定は、一般的には温度 -80°C 程度までが限界とされているが、本研究では温度 -150°C の極低温域でのスペクトル測定に成功した。このことにより、ガスハイドレート試料の分解を極力防ぐことができるとともに、スペクトル強度の向上にともなうスペクトルの質の向上も得られ、各温度域でのハイドレートの分解過程を追跡することが可能となった。このことにより、混合ガスハイドレートが一種類の結晶型をとる場合の、分解に際しての脱離のしやすさを異なる分子について比較することができた。また、混合ガスハイドレートが二種類の結晶型をとる場合については、結晶の安定性を比較することが可能になった。

純メタンハイドレートについては、I型構造をとる。その分解に際しては、12面体のsmall ケージ中のメタンと14面体のlarge ケージ中のメタンの減少の傾向に大きな差はなく、ハイドレートの分解により同時に脱離していると考えられる。約60%のエタンを含むメタン-エタン混合ガスハイドレートは、I型とII型の混在した混合ガスハイドレートである。その分解過程では、 -70°C では二つの結晶型が同様の傾向で減少するのに対し、 -65°C ではII型の結晶の方がI型よりも速く分解する傾向を示した。各種ガスハイドレートの分解過程にCP-MAS ^{13}C -NMR法を適用することにより、各種ガスハイドレートの安定性と分解挙動に関する知見を得ることが可能となった。

昨年度までの研究により、凍土環境下におけるメタンハイドレートの生成平衡条件を定量化するために、土壌粒子の細孔、吸水能等の影響を明らかにした。粘土中のハイドレートの平衡条件は、ガス溶存水における生成平衡条件より低温、高圧側へシフトするが、その効果が顕著に表れるのは含水率が低い場合に限られることなどを明らかにした。

また、氷点下温度におけるメタンハイドレートの生成解離速度と生成解離条件(温度・圧力)の関係を定量化し、解離が抑制されることを明らかにした。この解離抑制現象を検討するために、氷表面におけるガスハイドレートの生成・解離過程のその場観察手法を開発した。その結果、メタンハイドレートの解離抑制機構は、メタンハイドレートの解離により発生した水蒸気が氷の微結晶として表面に昇華凝結し、さらに層状に表面を覆うことによって顕著となることが分かった。さらに、炭化水素ガスに加えて、永久凍土堆積層に貯留されている二酸化炭素についても、氷点下温度における二酸化炭素ハイドレートの生成平衡条件を決定するとともに、メタンハイドレートと同様に、分解が抑制されることを明らかにした。ロシア研究者と共同で実施した文献調査により、ロシア及びカナダの凍土地帯では、熱力学的には不安定な浅層に、メタンハイドレートが存在することを示す観測事例があることが分かった。氷点下温度におけるメタンハイドレートの解離抑制効果は、この凍土地帯浅層のメタンハイドレートの存在に関係する可能性がある。

さらに、凍土堆積物中におけるメタンハイドレートのマクロな解離過程を明らかにするために、多孔質媒体中に均一に生成させたガスハイドレートの分解過程を観測する実験手法を開発し、温度上昇または上載荷重(圧力)の低下によるハイドレートの分解速度を実測した。その結果、ハイドレートの相変化潜熱が大きいために、分解速度は流入する熱エネルギーに大きく依存することを明らかにした。

メタンハイドレートの分解に寄与する熱エネルギーの流入は、凍土の伝熱特性に大きく依存する。このため、平成17年度は、砂質及び粘土質の凍結試料を用いて、熱伝導率を測定した。その結果、氷が砂を固結する産状では、熱伝導率が大きく、氷飽和率の増加とともに熱伝導率が大きく増大した。一方、砂と氷の固結が発達していない産状では、熱伝導率は小さく、氷飽和率依存性も小さかった。本実験により、永久凍土地帯のメタンハイドレートの安定性に関与する凍土層の熱伝導率が実測されるとともに、熱伝導率が氷の含有量のみならず、その産状に大きく依存することが明らかになった。

昨年度までに実施した凍土環境下及び多孔質物質中におけるメタンハイドレートの生成平衡条件、生成・解離動特性、氷点下温度におけるメタンハイドレートの解離抑制現象に係わる研究成果と、今年度に得られた永久凍土地帯特有の凍土層の伝熱特性より、環境変動に対する永久凍土地帯のメタンハイドレートの応答特性を検討するための基礎データが整備された。

また、NMRを用いた分子レベルでのメタンハイドレートの安定性、構造及び生成解離に関する研究により、 -150°C の極低温域でのスペクトル測定に成功した。これにより、ガスハイドレート試料の分

解を極力防ぐことができるとともに、スペクトル強度の向上にともなうスペクトルの質の向上も得られ、各温度域でのハイドレートの分解過程を追跡することが可能となった。また、純メタンハイドレートおよびメタン-エタン混合ガスハイドレートの分解過程の追跡にCP-MAS ^{13}C -NMR法を適用することにより、分子レベルにおける分解過程のその場観察が可能となった。この成果は、ハイドレート科学の基礎的な面においてばかりでなく、天然ガスハイドレートの構造解析および安定性評価の面においても大きく貢献するものである。