

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

メタンハイドレート研究ラボ 海老沼孝郎・皆川秀紀・長尾二郎・大村 亮・成田英夫

(研究委託先)

国立大学法人北見工業大学大学院工学研究科 高橋信夫

平成13～17年度合計予算額	66,152千円
(うち、平成17年度当初予算額	10,074千円)

[要旨] 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。特に、メタンハイドレートの分布深度が浅い永久凍土地帯では、環境変動に対する応答が顕著と推定され、地球温暖化との相互作用の可能性が指摘されている。本研究は、この永久凍土地帯のメタンハイドレートを対象として、その生成解離と安定性を検討するものである。

昨年度までの研究により、土壌粒子の細孔、吸水能等の影響等の凍土環境下におけるメタンハイドレートと二酸化炭素ハイドレートの生成平衡条件の決定、生成解離条件（温度・圧力）とその速度の関係の定量化、氷点下温度における解離抑制現象のメカニズムの解明などを行なった。また、多孔質媒体中のハイドレートのマクロな解離過程を検討して、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、砂の間隙に固結することなく氷が存在する産状では、熱伝導率は小さく、氷飽和率依存性も小さかった。凍土層の熱伝導率は、氷の含有量のみならず、その産状にも大きく依存することが明らかとなった。また、NMR（核磁気共鳴）によりガスハイドレートの安定性と構造に関する検討を行なって、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。

[キーワード] メタンハイドレート、永久凍土、地球温暖化、生成解離機構、安定性

1. はじめに

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。外観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°C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 $(2.7-13.7) \times 10^{13} \text{Gt}$ ）と推定されて、地球表層における主要な炭素貯留源と考えられている。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（生成）により地球温暖化ガスを放出（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機構と速度に関する基礎特性を解明しなければならない。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。本研究の目的の一つは、この永久凍土地帯浅層のメタンハイドレートの生成解離と安定性を検討することである。

昨年度までの研究により、土壌粒子の細孔、吸水能等の影響を検討して、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した。また、メタンハイドレートの生成解離条件（温度・圧力）とその速度の関係を定量化し、氷点下温度においては解離が抑制されることを明らかにした。この解離抑制現象のメカニズムを検討するために、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て、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、さらに氷が層状に表面を覆うことによって解離の抑制が顕著になることを明らかにした。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。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、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。

多成分系である天然のガスハイドレートは、ガス組成により結晶構造とガス包蔵密度が変化する。このため、地球温暖化ガスの吸収・放出量を見積もるためには、純メタンのみならず、天然ガスの成分から成る混合ガスハイドレートの結晶構造の解明が特に重要であり、本研究においては、多成分系ガスハイドレートの構造解析及び分解挙動解析を実施する。エタンハイドレート結晶は、メタンハイドレートと同じI型構造を取る。しかしながら、ある程度の濃度のエタンを含むメタン-エタン混合ガスハイドレート系では、12面体のsmall ケージと16面体のlarge ケージで構成されるII型構造を取ることが知られている¹⁾。また、天然ガスハイドレートの場合には、エタンよりも炭素数の大きいプロパン等を含む場合も予想される。プロパンハイドレートの場合も、II型構造になる。I型およびII型構造については、上記の通り、ケージの種類には12面体のsmall ケージと14面体および16面体のlarge ケージの3種類があることになる。ハイドレート構造が異なると、包接されるゲスト分子とケージをつくる水分子の割合が異なるとともに、各ケージにゲスト分子が包接される割合（ケージ占有率）も影響を受ける。また、ケージを構成する水分子とゲスト分子間の相互作用の程度は、ケージの種類とゲスト分子のサイズ・形状によって異なり、その違いはガスハイドレートの安定性に影響する。炭化水素分子がゲスト分子の場合、ケージとの相互作用は、¹³C-NMR スペクトルにおけるケミカルシフト値に違いをもたらす。従って、¹³C-NMR スペクトル法は、ガスハイドレートの構造解析に有用である。また、得られたデータを解析することにより、ケージ占有率についても知見を得ることができる。さらに、一定温度に保持したハイドレート試料について¹³C-NMR を用いて測定することができれば、その分解過程に関する有用な知見が得られる。すなわち、各種ハイドレートの安定性に関する情報も得られる可能性がある。本研究においては、各種ガスハイドレートの¹³C-NMR スペクトルの計測法の確立を目指す。このことは、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と思われる。

2. 研究目的

メタンハイドレートの相変化潜熱は、DSC（示差走査熱量計）による測定によると²⁾、 $54.19 \pm 0.28 \text{kJ/mol}$ 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においては、その速度を決定する因子として潜熱（生成熱）の散逸過程が重要となる。逆に、メタンハイドレートの分解においては、潜熱（分解熱）を補う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が存在する地層の熱物性、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、土壌粒子の間隙中に水またはガスと共存する。温度 0°C 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³⁾。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ンハイドレートの安定性を検討するためには、凍土層の熱特性を把握することが重要である。凍土層の熱伝導率は、凍土層を構成する土壌の種類とともに、氷の産状にも依存する。平成17年度は、永久凍土地帯のメタンハイドレートの安定性を検討するために、氷の産状を考

慮して、凍土の熱伝導率を実測した。

^{13}C -NMR 法によるガスハイドレートの構造解析では、多くの有用な知見が得られる可能性が指摘されている。しかしながら、通常の NMR 法は、液体有機化合物に適用される手法であり、ガスハイドレート試料のような低温条件を必要とする固体試料についての適用例は少ない。すなわち、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。このうち、「低温」については、低温用温度可変装置を用いることにより -80°C までの計測が可能である。しかしながら、ハイドレートの低温域での分解特性を調べにあたっては、さらに低い温度でのスペクトルの計測を可能にする必要がある。「固体」については、「異方性」が問題となる。この問題は、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。この手法が有効に適用できれば「固体」の問題についても解決する。しかしながら、CP 法に関しては、分子が異なると CP 効率が異なる場合がある。そのために、ハイドレート中のゲスト分子組成を評価するにあたって、CP-MAS ^{13}C -NMR 法が適用できるかどうかについても明らかにする必要がある。本研究では、これらを含め、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。

3. 研究方法

(1) 凍土層の熱伝導特性

凍結土壌の熱伝導率を測定するために、凍結砂と凍結粘土を作成した。凍結砂については、砂の間隙内に存在する氷の産状を考慮して、砂と氷の固結状態が異なる 2 種類の試料を作製した。

砂と氷の固結が強い凍結砂の作製方法は、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、温度 $+10^{\circ}\text{C}$ で氷を融かした。砂は、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 ）に密に充填した後、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。

砂と氷の固結が弱い凍結砂の作製は、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を作製した。

熱伝導率に対する氷の質量と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、(1)式を用いて求めた。

$$S_i = \frac{\rho_s \cdot \rho_b \cdot w_c}{\rho_i \{ \rho_s (1 + w_c) - \rho_b \}} \quad (1)$$

S_i : 氷飽和率

w_c : 含水比
 ρ_b : 凍結砂の嵩密度
 ρ_s : 砂の真密度 (2.670g/cm³)
 ρ_i : 氷の真密度 (0.917g/cm³)

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(2)式により熱伝導率を求めるものである。

$$\begin{aligned}\lambda &= q \cdot \ln(t_2/t_1) / 4\pi(T_2 - T_1) \\ &= K \cdot R \cdot I^2 \cdot \ln(t_2/t_1) / 4\pi(T_2 - T_1) - H\end{aligned}\quad (2)$$

λ : 熱伝導率 (W/m·K)
 q : 単位時間、単位長さあたりのヒーター発熱量 (W)
 t_1, t_2 : 電流を印加してからの時間 (s、 $t_1=30s$ 、 $t_2=60s$)
 T_1, T_2 : 時刻 t_1, t_2 における温度 (K)
 R : 単位長さあたりのプローブヒーター電気抵抗 (Ω/m)
 I : 加熱電流 (A)
 K, H : プローブ定数

測定時間は、60 秒である。測定は温度-15℃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℃に抑えた。各測定における測定温度は、熱伝導率を計算する間の温度の平均値とした。各試料の熱伝導率は、測定を 20 回以上繰返して、測定結果の平均値とした。熱伝導率が既知である石英ガラスとシリコンの測定を行なったところ、測定値の誤差は 0.7%以下であった。

凍結砂の構造観察には、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。

粘土試料の作製には、山陽クレイ株式会社製カオリン HA を用いた。組成は、カオリナイト 70% とクロロライト（緑泥石）30%である。また、粒子の真密度は、2.700g/cm³である。試料の作製には、攪拌器を備えたアクリル製容器（内径 200mm）を用いた。アクリル容器にて体積比 200% のカオリンのスラリー水溶液を作製した後、アクリル容器内を減圧してスラリー溶液の脱気を行ないながら、約 10 日間静置して浮遊粒子を沈殿させた。その後、アクリル容器に載荷用ピストンを取り付けて、圧力 0.2MPa にて、約 7 日間沈殿試料を圧密した。この方法により、間隙率 51.4%、間隙が完全に水飽和した粘土試料の作製が可能だった。水飽和した粘土試料の熱伝導率は、温度 -15℃の低温実験室で試料を凍結させる前後に測定した。

(2) NMR（核磁気共鳴）法によるガスハイドレートの安定性と構造に関する研究

各種ハイドレート試料は、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も合成した。合成によって得られた試料は、液体窒素温度で保存した。また、次の2種の天然ガスハイドレート試料についても解析を行った。

①バイカル湖底天然試料:北見工業大学未利用エネルギー研究センターとロシア陸水学研究所(イルクーツク市)が共同で採取した。採取地点は、北緯 51° 55.203'、東経 105° 38.080'、水深 1393 m である。

②オホーツク海底天然試料は、KOMEX プロジェクト 2002 において、サハリン北部オホーツク海沖で採取されたものである。採取地点は、北緯 54° 26.811'、東経 144° 04.870'、水深 695 m である。

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。

¹³C-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。

4. 結果・考察

(1) 凍土層の熱伝導特性

熱伝導率の測定では、まず氷を含まない豊浦標準砂と、純氷の熱伝導率を求めた。豊浦標準砂の充填状態(粗密)を調整して、間隙率 40.0%、41.0%及び 46.5%の供試体を作製した。これらの熱伝導率の測定結果を表 1 に示す。熱伝導率は、0.223~0.258W/m・K であり、文献値(砂、20°C、0.3W/m・K)³⁾に近い。氷を含まない豊浦標準砂の熱伝導率は、間隙率の増加とともに減少することが分かる。

表 1. 氷を含まない豊浦標準砂の熱伝導率

間隙率 (%)	熱伝導率 (W/m・K)	測定温度 (°C)
40.0	0.258	-5.8
41.0	0.242	-5.7
46.5	0.223	-5.4

純氷の熱伝導率は、温度-15°Cの低温実験室内で、バンドソーを用いて市販氷を直方体(135mm x 75mm x 40mm)に加工して測定した。温度-10.4°Cにおける熱伝導率は 2.302W/m・K であり、氷の熱伝導率の温度依存性を測定した文献値(2.33W/m・K)⁴⁾とよく一致した。

湿潤砂を凍結させて作製した試料の特性と熱伝導率の測定結果を表 2 にまとめて示す。試料の含水比、間隙率及び氷飽和率は、それぞれ 4.74%~19.00%、41.2%~42.5%及び 20.0%~74.9%だった。図 1 は、試料のかさ密度と氷飽和率を含水比に対してプロットした結果である。かさ密度と氷飽和率は、試料作製時に調整した含水比に比例して増加することが分かる。一方、間隙率

は、ほぼ一定の値である。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ことが分かる。含水比 19%以上では、凍結中に水が空隙内を流下するために、均質な凍結試料を作製することが困難だった。

表 2. 湿潤砂を凍結させて作製した試料の特性と熱伝導率測定結果
測定温度は-9.5℃~-10.7℃。

試料番号	含水比 (%)	かさ密度 (g/cm ³)	間隙率 (%)	氷飽和率 (%)	熱伝導率 (W/m・K)
1	4.74	1.643	41.2	19.7	1.669
2	6.09	1.656	41.5	25.0	1.930
3	8.28	1.674	42.1	33.2	2.120
4	10.89	1.712	42.2	43.5	2.426
5	13.56	1.744	42.5	53.5	2.689
6	14.03	1.782	41.5	57.7	3.101
7	15.82	1.808	41.5	64.9	3.689
8	17.58	1.812	42.3	69.9	3.365
9	19.00	1.828	42.5	74.9	4.007

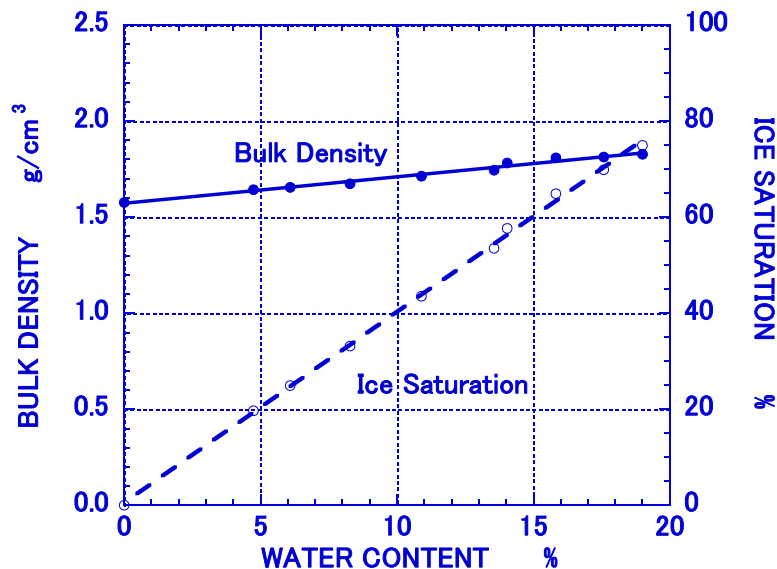


図 1 含水比を調整した湿潤砂を凍結させて作製した試料のかさ密度と氷飽和率

表 3 は、微細な氷と砂の混合試料の特性と熱伝導率の測定結果である。試料の含水比、間隙率及び氷飽和率は、5.7%~12.1%、54.0%~64.0%及び 14.1%~19.8%である。熱伝導率は、0.264~0.285W/m・K だった。含水比を調整した湿潤砂を凍結させる方法と比較すると、氷飽和率が増大すると空隙内の氷により砂の骨格構造が粗充填となるために、高い氷飽和率の試料作製が困難である。

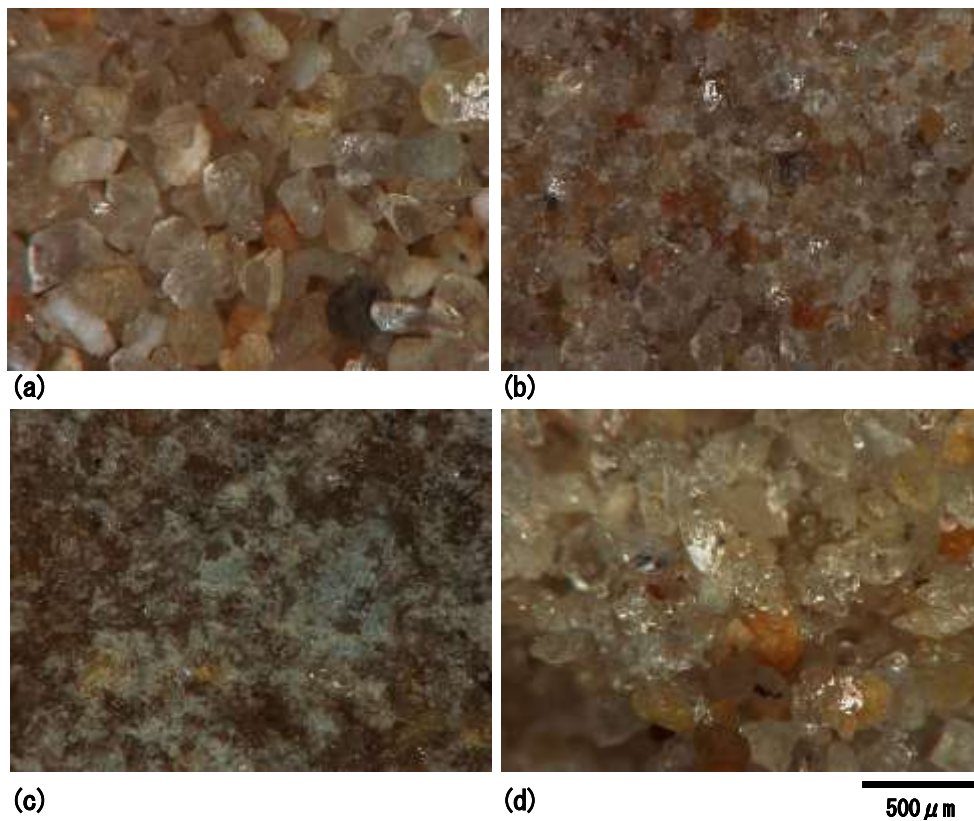


図 2 凍結砂試料の構造（顕微鏡写真）

(a)豊浦標準砂。

(b)、(c)含水比を調整した湿潤砂を凍結させた試料（氷飽和率 b: 19.7%、c:74.9%）。

(d)微細な氷と砂の混合試料（氷飽和率 19.8%）。

表 3. 湿潤砂を凍結させて作製した試料の特性と熱伝導率測定結果

測定温度は -8.0°C ～ -10.1°C 。

試料番号	含水比 (%)	かさ密度 (g/cm^3)	間隙率 (%)	氷飽和率 (%)	熱伝導率 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
10	5.68	1.299	54.0	14.1	0.264
11	12.11	1.077	64.0	19.8	0.285

氷飽和状態で凍結させた粘土（カオリナイト 70%、クローライト 30%）の熱伝導率は、凍結前の値 $2.022\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ （温度 23.3°C ）から、 $2.938\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ （温度 -9.8°C ）まで増加した。

図 2 は、堆積層間隙構造観察装置を用いて撮影した試料の構造である。豊浦標準砂(a)と比較すると、湿潤砂を凍結した試料（b と c）は、氷飽和率の増大とともに、砂の間隙が氷で固結されていることが分かる。また、微細な氷と砂を混合した試料の間隙には（d）、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分かる。

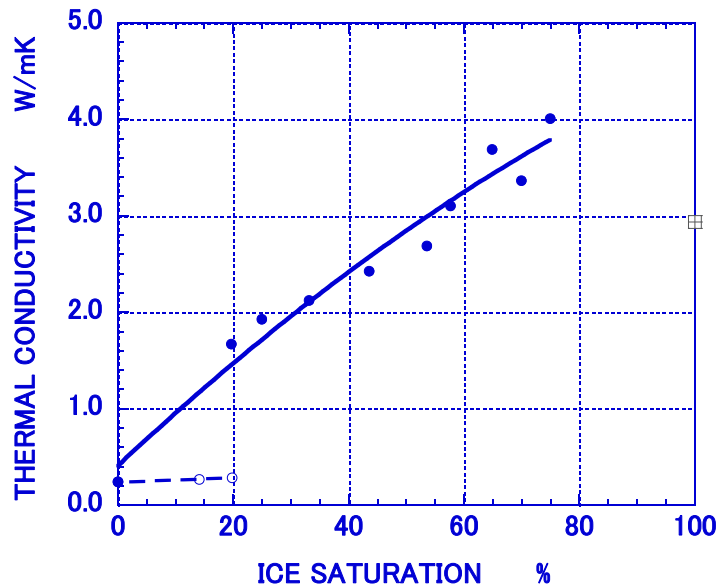


図 3. 氷飽和率と熱伝導率の関係

- : 含水比を調整した湿潤砂の凍結試料 (間隙率 41.2%~42.5%、珪砂)。
- : 微細な氷と砂の混合試料 (間隙率 54.0%、64.0%)。
- : 粘土の凍結試料 (間隙率 51.4%、カオリナイト 70%、クローライト 30%)。

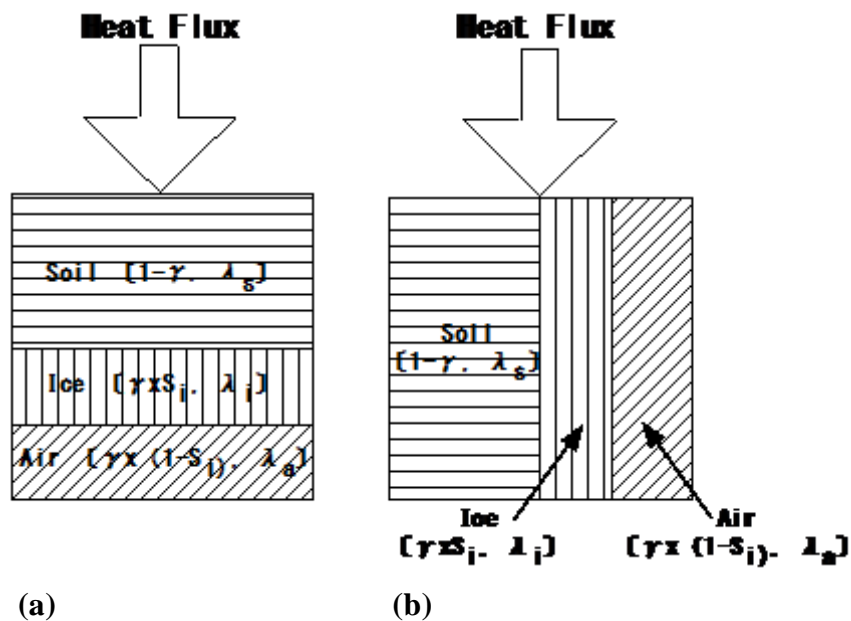


図 4 熱伝導モデル

凍土を構成する土壌、氷及び空気を熱流に対して直列と並列に配置する ((a)直列モデル、(b)並列モデル)。 γ は間隙率、 S_i は氷飽和率 (間隙と氷の体積比) を示す。 λ_s 、 λ_i 及び λ_a は、それぞれ土壌、氷及び空気の熱伝導率を示す。

図 3 は、2 種類の方法で作製した凍結砂について、氷飽和率と熱伝導率の関係をまとめた結果である。図には、水飽和状態で凍結させた粘土試料の熱伝導率も合わせて示した。氷飽和率 0% の熱伝導率は、間隙率 41.0% の豊浦標準砂の測定結果である (0.242W/m・K)。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、4.01W/m・K であり、氷を含まない試料の約 17 倍である。また、粘土試料の熱伝導率よりも大きな値を示した。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分かる。また、砂と氷が固結した産状では、熱伝導率が特に大きくなることが分かる。

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、熱伝導率モデルとの比較を行なった。土壌の熱伝導率を算出する方法として、土壌を構成する土粒子、水及び空気の 3 相 (飽和状態であれば土粒子と水の 2 相) の熱伝導率をもとに、モデル計算する手法がある⁵⁾。図 4 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、凍結砂の各成分に適用して示した。このモデルは、熱流の方向に対して、凍結砂を構成する砂粒子、氷及び空気の 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。凍結砂の熱伝導率は、各成分の熱伝導率を用いて、次式で示される。

直列モデル

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1-\gamma}{\lambda_s} + \frac{\gamma \cdot Si}{\lambda_i} + \frac{\gamma(1-Si)}{\lambda_a} \quad (3)$$

並列モデル

$$\lambda = (1-\gamma)\lambda_s + \gamma \cdot Si \cdot \lambda_i + \gamma \cdot (1-Si) \cdot \lambda_a \quad (4)$$

- λ : 凍結砂の熱伝導率
- λ_s : 砂粒子の熱伝導率
- λ_i : 氷の熱伝導率
- λ_a : 空気の熱伝導率
- γ : 間隙率
- Si : 氷飽和率

直列モデルと並列モデルは、熱伝導率の最小値と最大値を与える。図 5 は、2 種類の凍結砂の熱伝導率と氷飽和率の測定結果と、両モデルによる計算結果を比較して示す。氷の熱伝導率 (λ_i) については、本実験による実測値 2.302W/m・K を用いた。空気の熱伝導率 (λ_a) は、0.0241W/m・K とした³⁾。砂粒子の熱伝導率 (λ_s) はパラメータとして、図 5 には 5W/m・K と 6W/m・K の計算結果を示した。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 5.4W/m・K、平行ならば 6W/m・K である³⁾。このため、砂粒子の熱伝導率を 5W/m・K~6W/m・K とすることは、妥当と考えられる。

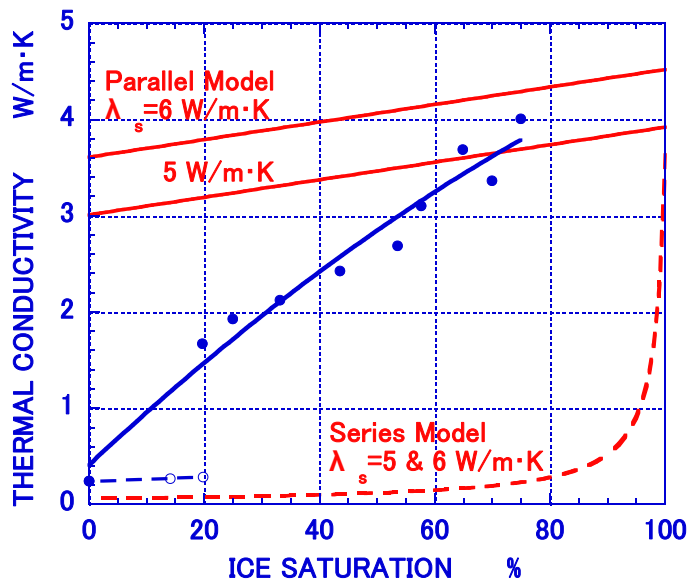


図5 熱伝導率の測定結果とモデルとの比較

●：含水比を調整した湿潤砂の凍結試料（間隙率 41.2%～42.5%、硅砂）。

○：微細な氷と砂の混合試料（間隙率 54.0%、64.0%）。

直列モデルと並列モデルのいずれも、砂の熱伝導率を $5\text{W/m}\cdot\text{K}$ と $6\text{W/m}\cdot\text{K}$ として計算した。直列モデルの砂の熱伝導率に対する依存性は小さい。

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い。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い。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い。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く。

両モデルとの比較結果は、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分かる。

（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

① 純メタンハイドレートの分解に及ぼす温度の影響

-90°C におけるメタンハイドレートの CP-MAS ^{13}C -NMR スペクトルを図 6(a)(1 回目の測定)に示す。メタン単独のガスハイドレート試料では、 -2.04 と -4.42ppm に 2 本のピークが観察される。これら 2 本のピークは、I 型構造の 2 種類のケージ（籠）に由来するものであり、前者は small ケージ（12 面体）に、そして後者は large ケージ（14 面体）に存在するメタンに帰属される。²⁾ また、図 6(b)には、試料を -90°C のプローブ内に保持して 4600 sec 経過したときのスペクトルも示した。(a)と(b)を比較すると、1 回目の測定時のスペクトル強度に対する相対強度は、時間の経過

に伴い約 40%に低下した。また、スペクトルにおける 2 本のピークの強度比はほとんど変化しない。このことから、この温度においては、small ケージと large ケージのメタンの脱離過程に差があるわけではなく、分解とともにメタンが抜けていっているものと思われる。-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の様子を図 7 に示した。相対強度は、ある程度分解が進行すると、スペクトル強度はほとんど変化しなくなり、-90°Cの場合には、4600sec 経過後は大きな変化は認められなくなる。次に-75°Cと-80°C について、スペクトル強度の時間的変化を調べた。予想される通り、図 7 に示すように、温度が高くなると、スペクトル強度の減少速度が大きくなる結果が得られた。

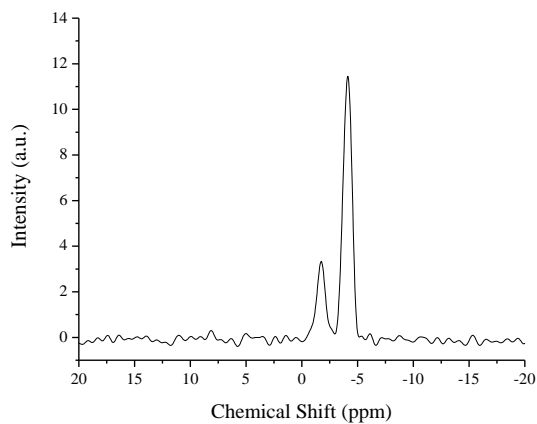


図6(a) -90°Cにおけるメタンハイドレートの CP-MAS ^{13}C -NMR スペクトル(1回目の測定)

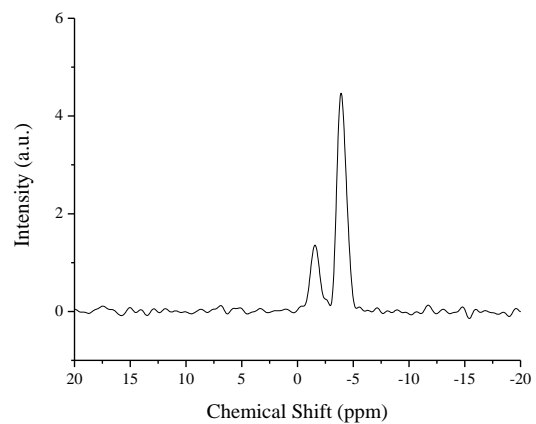


図6(b) -90°Cにおけるメタンハイドレートの CP-MAS ^{13}C -NMR スペクトル(4600sec 経過後の測定)

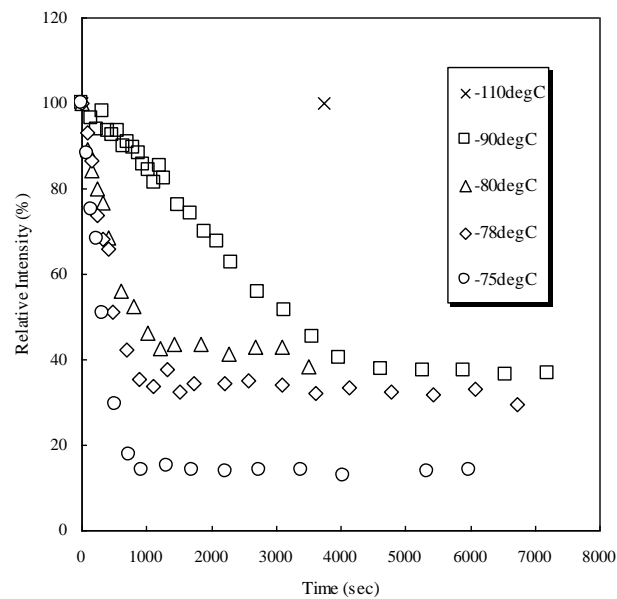


図 7 1 回目の測定時のスペクトル強度に対する所定時間経過後のスペクトルの相対強度の変化の様子

② メタン-エタン混合ハイドレートの CP-MAS ^{13}C -NMR スペクトル

メタンハイドレートの CP-MAS ^{13}C -NMR スペクトルについては、先に、図 6 で示したが、図 8(a) にも示した。エタンハイドレートのスペクトルを図 8(e)に示す。エタンハイドレートの場合も I 型構造をとるが、9.81ppm に 1 本のピークだけが観察される。エタン分子は、メタン分子よりも大きいため、12 面体の small ケージには入れない。観察される 1 本のピークは large ケージに存在するエタン分子に帰属される。メタン-エタン混合ハイドレートのスペクトルを図 8(b)~(d) に示す。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 ケージ中のメタンについては、仕込みガス中にエタンがほんの少し混入した場合（仕込みガス中のエタン濃度 $x_E=1.1\%$ 、ハイドレート中のエタン濃度 $y_E=18\%$ ）からその割合が $x_E=15\%$ 程度($y_E=38\%$)まで、約-6 ppm と低磁場側へシフトする。その際、エタンについても約 8 ppm と低磁場側へシフトする。I 型と II 型を比較すると、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、上記混合ガスからのハイドレート試料では、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、 $x_E=30\%$ ($y_E=77\%$) 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、これまでの報告と同様、エタン濃度の増加とともに I 型→II 型→I 型の構造変化が確認された⁷⁾。

以上、 ^{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についての知見が得られることを示したが、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できるかどうかについて検討した。 ^{13}C -NMR スペクトルにおける CH_4 のピーク面積を A_M 、 C_2H_6 によるピーク面積を A_E とすれば、エタン濃度($y_{E(\text{NMR})}$)は次の式で表される。

$$y_{E(\text{NMR})} = (1/2)A_E / \{A_M + (1/2)A_E\} \quad (5)$$

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($y_{E(\text{GC})}$)を横軸に、そして ^{13}C -NMR スペクトルの結果から見積もったエタン濃度を縦軸にとり、整理した結果を図 9 に示す。両者の間に良好な直線関係が認められることから、本実験における低温条件においては、メタンとエタンの間に CP 効率の違いがなく、メタン-エタン系については、 ^{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。

③ メタン-エタン混合ハイドレートの分解に及ぼす温度の影響

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関する知見を得ることができる。エタン濃度 57%の試料についての ^{13}C -NMR スペクトルを図 10 に示す。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。結果を図 11(1)-(4)に

示す。分解過程追跡にあたり 1 スペクトルあたりの積算回数を少なくしたため、スペクトルの質が悪くなり、ピーク強度にも多少のバラツキが認められた。シグナル強度の弱い large ケージ中のメタン(M(I-L)および M(II-L)についての議論は難しいが、large ケージ中のエタン(E(I-L)および

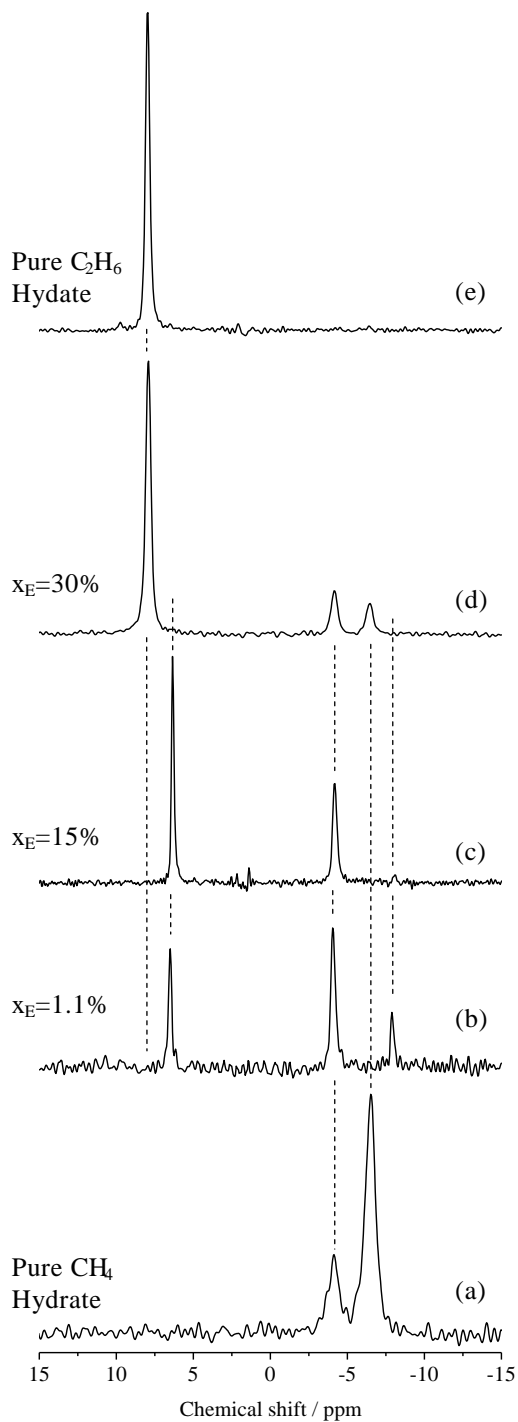


図 8 メタンハイドレート(a), エタンハイドレート(b)およびメタン-エタン混合ガスハイドレート(b-d)の CP-MAS ^{13}C -NMR スペクトル

び E(II-L))および small ケージ中のメタン(M(S))については、それらの強度の時間的変化を十分追跡可能であることがわかった。その結果、 -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ことがわかった。 -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。このように、本手法によるハイドレート分解過程追跡の可能性を示すことができた。また、分解挙動の再現性をさらに確認する必要があるが、 -70°C と -65°C で分解の様子が異なる可能性があることがわかった。

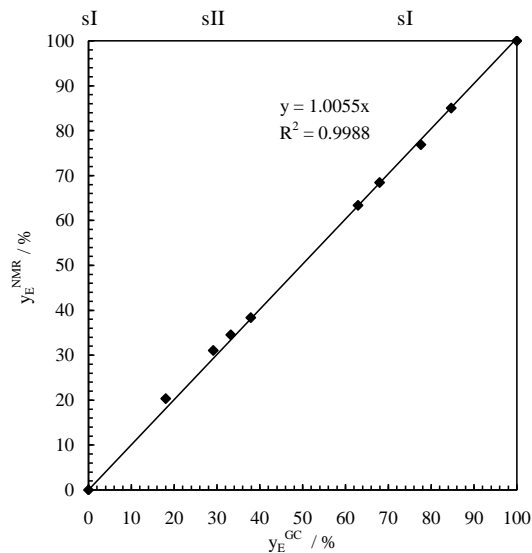


図 9 NMR で求めたエタン濃度とガスクロマトグラフィーで求めたエタン濃度の関係

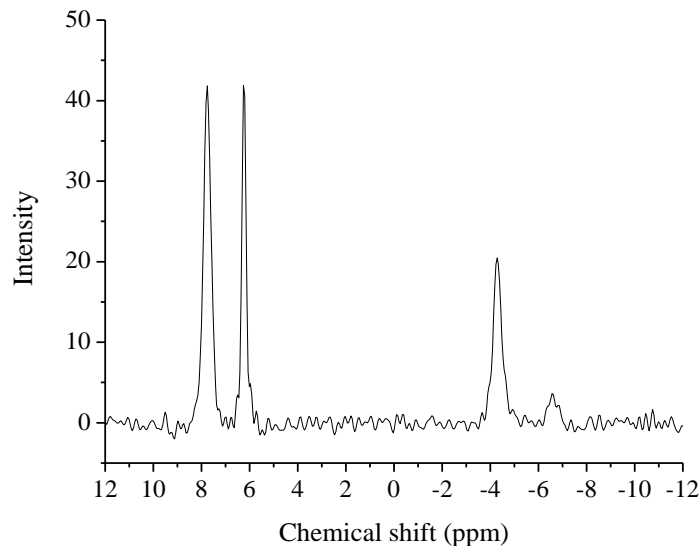


図 10 I型およびII型の混在するメタン-エタン混合ガスハイドレートのCP-MAS ^{13}C -NMR スペクトル

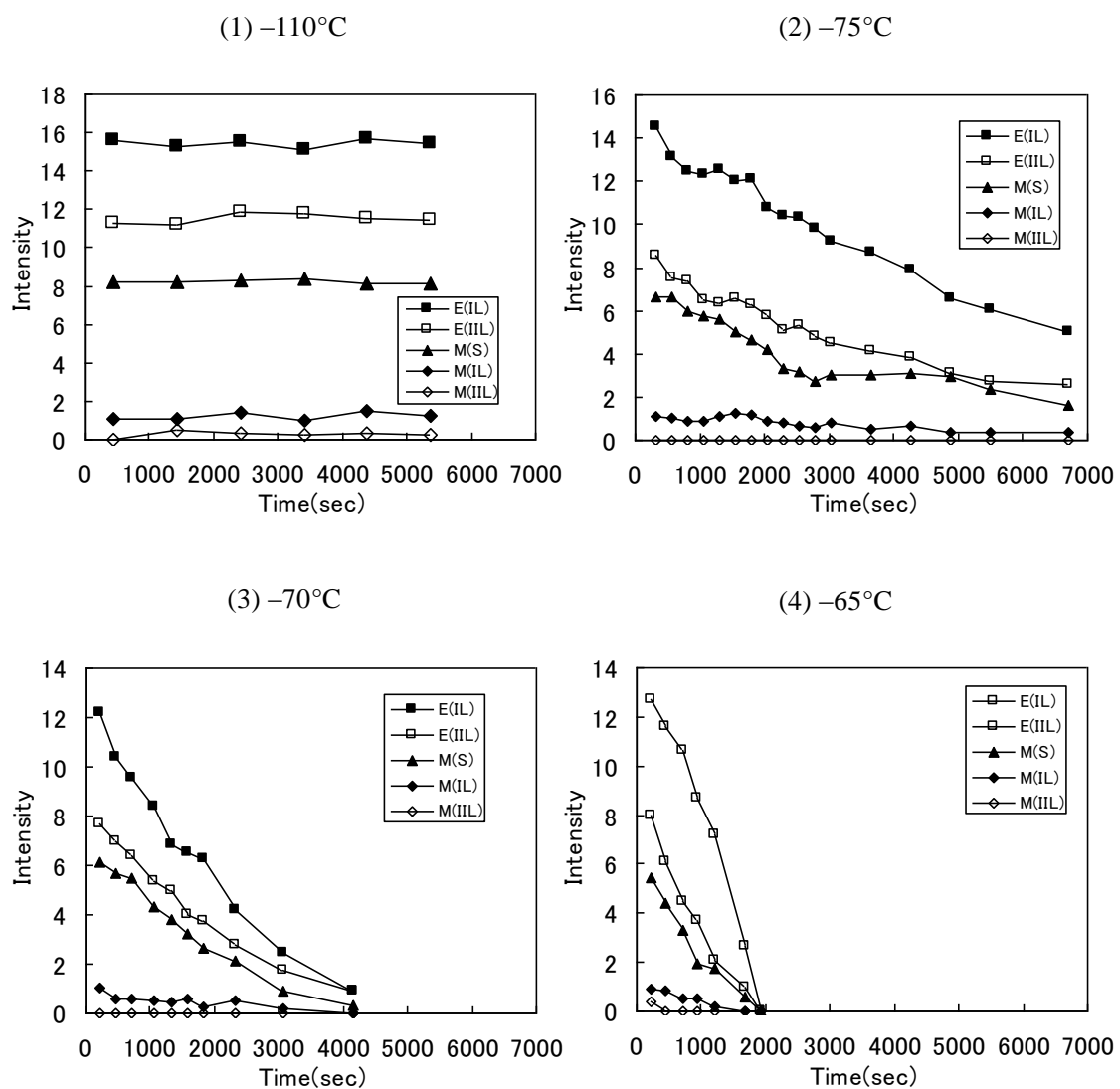


図 11 I型およびII型の混在するメタン-エタン混合ガス
 ハイドレートの分解挙動

④ 天然ガスハイドレートの CP-MAS ^{13}C -NMR スペクトル

CP-MAS ^{13}C -NMR 法が天然ガスハイドレート試料の構造解析に有効であることを示す目的で、バイカル湖底天然試料とオホーツク海底天然試料の2種類の天然試料について、構造解析およびガス組成分析を行った。海域及び湖底の天然ガスハイドレート試料を用いたのは、現在のところ永久凍土地帯の天然試料入手が困難なためである。図 12 に、天然試料の ^{13}C -NMR スペクトルを示す。バイカル湖底試料は、メタンに起因する2本の共鳴ピークを、 -2.137ppm と -4.566ppm に示した。オホーツク海底試料についても、メタンに起因するピークが、 -2.089ppm と -4.517ppm に2本観察された。また、両試料の ^{13}C -NMR スペクトルには、メタン以外の炭化水素による共鳴ピークは観察されなかった。このことは、解離ガスのガスクロマトグラフによる分析において、メタン以外の炭化水素が確認されなかったことと対応する。両試料のメタンのケミカルシフトの

値は、合成によって得られた純メタンハイドレートの値(-2.040ppm,-4.420ppm)とほぼ一致することから、両試料の構造はI型と判断される。以上、バイカル湖およびサハリン北部オホーツク海において採取された2種類の天然ガスハイドレートが、主成分をメタンとするI型構造のものであることを明らかにした。

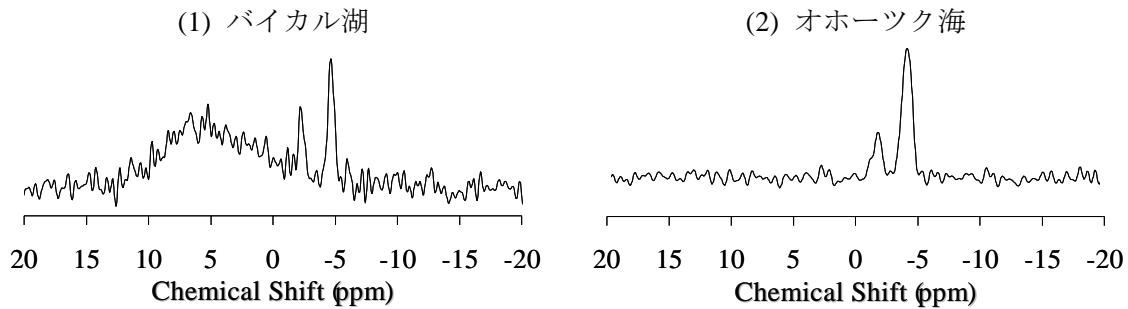


図12 天然ガスハイドレートのCP-MAS ^{13}C -NMR スペクトル

5. 本研究により得られた成果

(1) 凍土環境下におけるハイドレートの生成解離挙動

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、高压側へシフトすることが、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が明らかにした。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、砂の間隙に固結することなく氷が存在する産状では、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、その産状にも大きく依存することが明らかとなった。

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。

(2) NMR (核磁気共鳴) によるガスハイドレートの安定性と構造に関する研究

本研究では、以下の点を明らかにした。固体試料についての NMR 測定は、通常 -80°C 程度の低温までが限界であるが、装置製造会社の協力を得ながら、 -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。

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。

6. 引用文献

- 1) E. D. Sloan Jr., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed, Marcel Dekker Inc., New York, pp.1- 64, 1998.
- 2) Y.P.Handa, Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter, *J. Chem. Thermodynamics*, 18, 915-921, 1986.
- 3) 国立天文台編、理科年表平成 17 年版、丸善、p.400、2004.
- 4) D.S. Dillard and K.D. Timmerhaus, Low temperature thermal conductivity of solidified H_2O and D_2O , *Pure Appl. Cryogen.*, 4, 35-44.
- 5) 福迫尚一郎・稲葉英男、低温環境下の伝熱現象とその応用、養賢堂、p.54-59、1996.
- 6) J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, *J. Phys. Chem.*, 92, 337, 1988.
- 7) S. Subramanian, R. A. Kini, S. F. Dec, E. D. Sloan Jr., *Chem. Eng. Sci.*, 2000, 55,1981.

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表

- ① W. Shimada, S. Takeya, Y. Kamata, T. Uchida, J. Nagao, T. Ebinuma, and H. Nairta:

Proceedings of Fifth International Conference on Gas Hydrates, 1, 208-212(2005).

“Mechanism of Self-preservation during Dissociation of Methane Clathrate Hydrate”

- ② M. Kida, H. Sakagami, H. Minami, Y. Nunokawa, N. Takahashi, T. Matveeva, A. Hachikub, H. Shoji, S. Takeya, Y. Kamata, T. Ebinuma, H. Narita, V. Soloviev, K. Wallmann, A. Obzhurov, J. Poort: Proceedings of 5th International Conference on Gas Hydrate, 2, 497-501(2005).

“CP-MAS ^{13}C -NMR Study on the Crystallographic Structure of Natural Gas Hydrate”

- ③ W. Shimada, S. Jin, S. Takeya, J. Nagao, T. Ebinuma, and H. Narita: Proceedings of Fifth International Conference on Gas Hydrates, 5, 1605-1608(2005)

“In Situ Observation of Growth and Dissociation of Xe Clathrate Hydrate on Ice”

- ④ 木田 真人, 坂上 寛敏, 高橋 信夫, 南 尚嗣, 八久保 昌弘, 庄子 仁, Oleg Khlystov, Mikhail Grachev : 月刊地球, 27, 12, 971 (2005) .

「 ^{13}C -NMR による天然ガスハイドレートの結晶学的評価」

(2) 口頭発表

- ① 木田真人、坂上寛敏、南尚嗣、布川裕、高橋信夫、T. Matveeva、庄子仁、鎌田慈、海老沼孝郎、成田英夫、竹谷敏、V. Soloviev、K. Wallmann、N. Biebow、A. Obzhurov、A. Salomatin、J. Poort : 地球惑星科学関連学会 2005 年合同大会 (2005)

” CP-MAS ^{13}C -NMR Studies on the Crystallographic Structure of Natural Gas Hydrate”

- ② W. Shimada, S. Takeya, Y. Kamata, T. Uchida, J. Nagao, T. Ebinuma, and H. Narita: 5th International Conference on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, Norway, 2005.

” Mechanism of Self-preservation during Dissociation of Methane Clathrate Hydrate” ③ M. Kida, H. Sakagami, H. Minami, Y. Nunokawa, N. Takahashi, T. Matveeva, A. Hachikub, H. Shoji, S. Takeya, Y. Kamata, T. Ebinuma, H. Narita, V. Soloviev, K. Wallmann, A. Obzhurov, J. Poort: Fifth International Conference on Gas Hydrate, Trondheim, Norway, 2005.

” CP-MAS ^{13}C -NMR Study on the Crystallographic Structure of Natural Gas Hydrate”

- ④ W. Shimada, S. Jin, S. Takeya, J. Nagao, T. Ebinuma, and H. Narita: 5th International Conference on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, 2005

” In Situ Observation of Growth and Dissociation of Xe Clathrate Hydrate on Ice”

- ⑤ 島田 互、神繁樹、海老沼孝郎、成田英夫 : 第 14 回日本エネルギー学会大会 (2005)

「氷表面における Xe-hydrate 成長のその場観察」

- ⑥ 島田 互、神繁樹、海老沼孝郎、成田英夫 : 2005 年度日本雪氷学会全国大会 (2005)

「氷表面における Xe clathrate hydrate 成長過程のその場観察」

- ⑦ 河原茂史, 木田真人, 坂上寛敏, 高橋信夫, 庄子仁, Valery Soloviev, CHAOS team : 日本化学会北海道支部 2005 年冬季研究発表会(2005)

「オホーツク海天然ガスハイドレートの構造とガス組成」

(3) 出願特許

なし。

(4) 受賞等

なし。

(5) 一般への公表・報道等

独立行政法人日本学術振興会「海洋炭素循環とメタンハイドレートー水中に吸収された炭酸ガスの分解ー」に関する研究開発専門委員会（委員長 東北工業大学副学長 田中正之）において、調査及び報告書作成に参加した。また、今後、国際会議、国内学会及び誌上における成果発表を推進して、成果の広報・普及に努める。