

論文内容の要旨

論文題目： **Experimental Study on the Condition and Isotopic Fractionation of Methane Hydrate Formation**

(メタンハイドレートの生成条件と同位体分別に関する実験的研究)

氏 名： 前川 竜男

天然に産するメタンハイドレートはメタンを主成分とする天然ガスと水の化合物で、その結晶は水分子が構成する籠状結晶格子の空隙にガスを内包している構造をしている。1960年代から、大陸周辺海域の深海堆積物中など低温・高圧の地質環境に、多量のメタンハイドレートの存在が推定され、地球表層におけるメタンの巨大な貯蔵庫として注目されるようになった。天然のメタンハイドレートにはその結晶内に多量の天然ガスが濃集していることから、次世代のエネルギー資源として有望視されている。一方、メタンが強力な温室効果ガスの一つであることから、メタンハイドレートが膨大な温室効果ガスの放出源となる可能性も危惧されている。このようなメタンハイドレートが天然環境でどのような温度・圧力条件のもとに、どれくらいの量存在しているのか推測することは将来のエネルギー資源や地球環境の観点から重要である。天然のメタンハイドレートの存在量の推定に資するために、室内合成実験を用いて、メタンハイドレートの生成条件や同位体分別の化学的性質の解明を行った。本研究の目的として、

1) 堆積物中のメタンハイドレートが、どのような温度・圧力条件で存在しているのか、堆積物間隙水の塩濃度および内包する天然ガスのガス組成を考慮したメタンハイドレートの相平衡条件を室内合成実験により決定した。また、得られた実験結果を用いてガスハイドレートの統計熱力学的モデルを構築し、任意の塩濃度・ガス組成のメタンハイドレート相平衡条件の推定を可能とした。

2) 天然から回収された堆積物試料中にメタンハイドレートはどのくらいの量が存在していたのか、近年提案された堆積物間隙水の酸素同位体組成を用いた推定法の確立のために、メタンハイドレート生成にともなう水の酸素・水素同位体分別について実験的に検討した。

【ガスハイドレート相平衡条件に関する実験的研究】

天然のメタンハイドレートの安定な温度・圧力条件を求める目的のために、堆積物間隙水の塩濃度がガスハイドレートの相平衡条件にどのような影響を与えるか調べた。さまざまな塩類を溶解した水溶液よりメタンハイドレートを生成し、水溶液中のメタンハイドレートの相平衡条件を実験的に決定した。また、内包するガス種の違いが溶存塩類のガスハイドレート相平衡条件に異なる影響を及ぼすかどうかについても検討するため、メタンのほかエタンのガスハイドレートについても実験を行った。実験に使用した塩類は、NaCl、NaBr、NaI、 Na_2SO_4 、KCl および MgCl_2 である。その結果、塩類を含む水溶液中のガスハイドレート相平衡条件は、純水中の相平衡条件と比較して、低温側へ平行にシフトしていることがわかった。また、水溶液の陰イオンのモル分率が高くなるにしたがって、より低温側へ温度シフトしている。一方、陰イオンの種類による温度シフトの違いは小さかった。また、メタンおよびエタンのガス種の違いによる温度シフトの差は、ほとんど見られなかった。このことより、水溶液中のガスハイドレート相平衡条件の温度シフトは、おもに陰イオンのモル濃度に依存し、陰イオンの種類やガスの種類にはほとんど影響されていないと推測された。

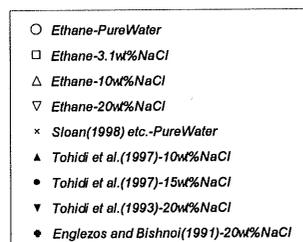
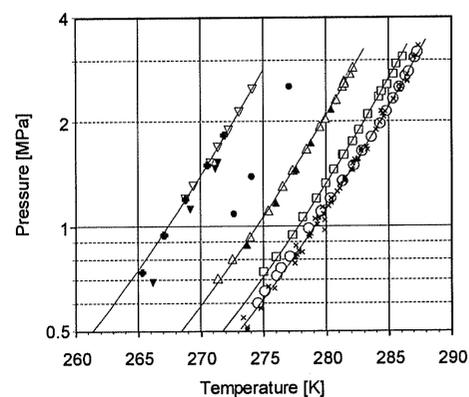
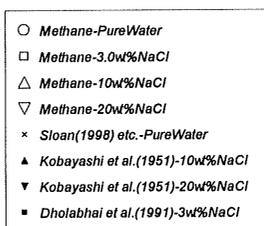
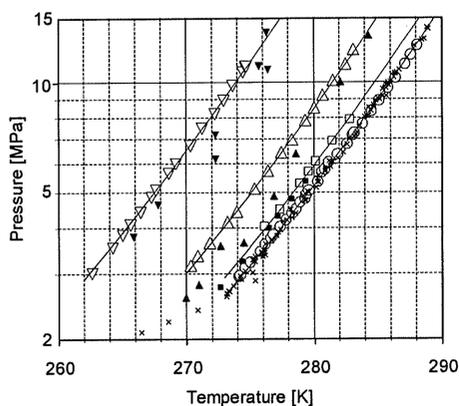


図 1. NaCl 水溶液中のメタンハイドレートの相平衡条件

図 2. NaCl 水溶液中のエタンハイドレートの相平衡条件

次に、ハイドレート結晶に内包されるガス組成が相平衡条件に与える影響を調べるため、メタン・エタンの混合ガスを用いてガスハイドレートを生成し、ガス組成の違いによる相平衡条件の変化を調べた。その結果、気相の混合ガスのエタン濃度が増加すると、混合ガスハイドレートの相平衡条

件は高温・低圧側にシフトした。また、混合ガスのメタン濃度と相平衡圧力の関係から、メタンに微量のエタンが混合することによって生成するガスハイドレートの結晶構造が変化することが示唆された。他文献の分光学的な研究結果も考慮すると、メタンのモル分率が 0.98~0.99 の混合ガス組成において、結晶構造が構造 I から構造 II へ変化していると推測された。3wt%NaCl 水溶液を用いて行った同様の実験からは、純水中のメタン-エタン混合ガスハイドレートの相平衡条件と比較して、約 1°C低温側へシフトしていることが示された。

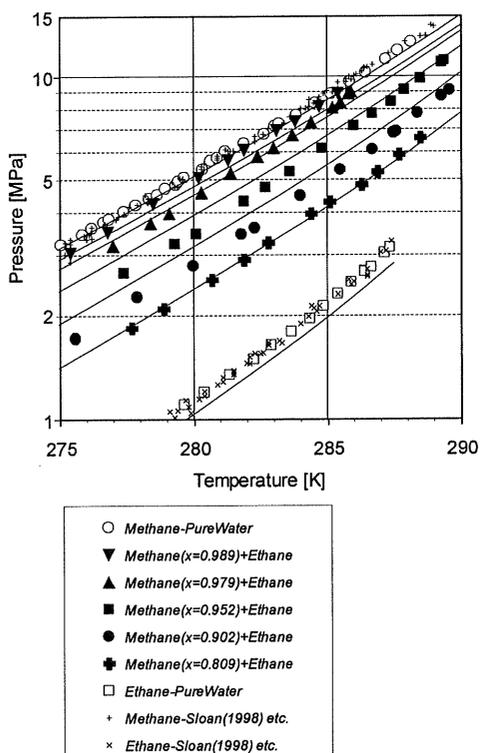


図 3. メタン-エタン混合ガスハイドレートの相平衡条件

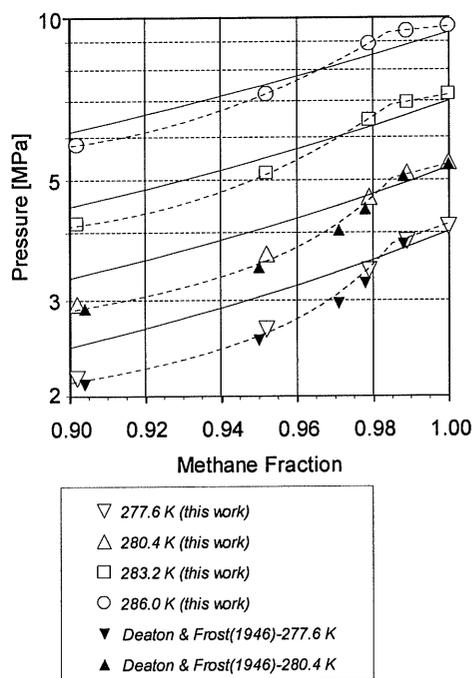


図 4. メタン-エタン混合ガスハイドレートのメタン濃度と相平衡圧力の関係

【ガスハイドレート相平衡条件の統計熱力学的推定】

本研究で得られた実験結果を用いて、van der Waals と Platteeuw によって提案されたガスハイドレート統計熱力学的モデルを改良し、メタン-エタン混合ガスのハイドレート相平衡条件が推定できるように拡張した。彼らのモデルでは、ガスハイドレート結晶内の空隙へのガスの取り込みは吸着過程であると仮定している。本研究ではメタン-エタン混合ガスハイドレートにおける結晶構造変化を考慮して、内包ガス分子と水分子間の分子間力ポテンシャル (Kihara ポテンシャル) のパラメータの値を新たに推定した。その結果、メタン-エタン混合ガスハイドレートの相平衡条件が、他文献の計算結果と比較して、精度よく推定できるようになった。

【ガスハイドレート生成にともなう水の酸素・水素同位体分別に関する実験的研究】

堆積物試料中のメタンハイドレート量の推定に関連して、メタンハイドレートを胚胎する深海堆積物の間隙水では、塩濃度の低下とともに、重い酸素同位体の濃集が観察されることがあり、その理由として堆積物の回収中にメタンハイドレートが分解し、塩類を含まない重い同位体が濃集しているメタンハイドレートの分解水が、堆積物間隙水に付加したためと推測されている。従来行われてきたハイドレート分解水の付加による塩濃度の減少から堆積物中メタンハイドレート量を推定する方法と同様に、メタンハイドレート分解水が付加した間隙水の重い酸素同位体の濃集の程度からメタンハイドレートの存在量を推定する方法が新しく提案されている。しかし、ガスハイドレートと水間の酸素同位体分別についての実験的研究例は少なく、また水素同位体分別については報告がない。そこで本研究では、メタンハイドレートの生成にともなう水の酸素・水素同位体の分別係数を実験的に推定した。実験には、ガスハイドレートの結晶構造の違いを考慮して、構造Iおよび構造IIのガスハイドレート生成のため、それぞれメタンとクリプトンを用いた。実験中に生成したガスハイドレートの量は、ガス圧力の減少量および水溶液の塩濃度変化より推定した。その結果、ガスハイドレートの生成量が増加すると、水の酸素・水素の同位体組成の変化量が大きくなり、ガスハイドレート-水間の酸素および水素同位体分別係数はそれぞれ、1.0023~1.0032 および 1.014~1.022 の範囲であると推定された。これらの値は、これまで報告されている氷-水間の分別係数とほぼ同じであった。

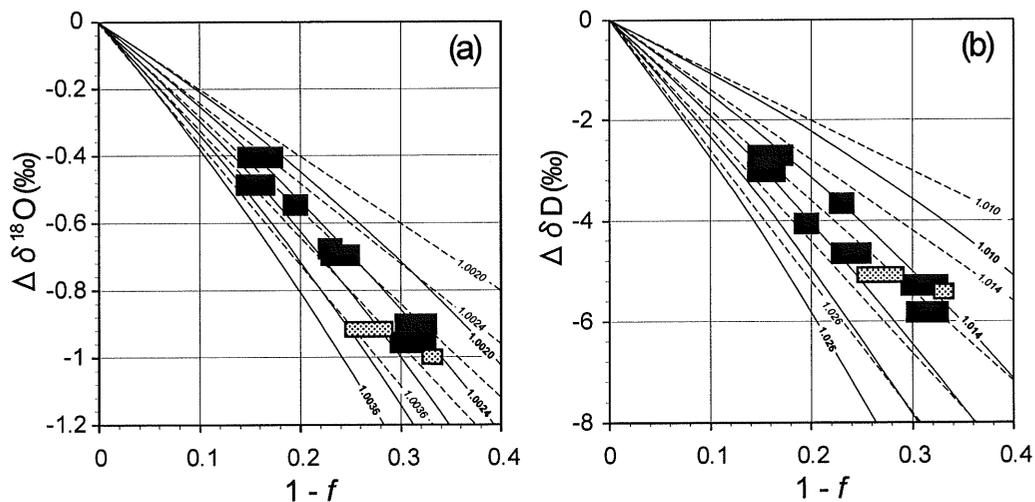


図5. メタンハイドレート生成時の水の酸素・水素同位体組成変化:(a)酸素同位体 (b)水素同位体
横軸はメタンハイドレート生成量、縦軸は同位体組成変化。実線・点線は、同位体分別係数一定とした場合に予想される同位体組成変化。