

論文審査の結果の要旨

氏名 前川 竜男

本論文は5章からなり、第1章は本研究の背景と目的、第2章はガスハイドレートの相平衡条件の実験的研究、第3章はガスハイドレート相平衡条件の統計熱力学的研究、第4章はガスハイドレート生成に伴う水の同位体分別に関する実験的研究、第5章は本研究のまとめについて述べられている。

第1章では、大陸周辺海域の深海堆積物中に多量の存在が推定され、次世代のエネルギー資源として有望視されているメタンハイドレートについて、その資源的な価値や、結晶構造、メタンの起源、天然における安定性などこれまでの研究をまとめた。その上で、天然のメタンハイドレートの存在量の推定のため、室内合成実験により、天然の系に近い条件下での相平衡条件を決めることや、水の水素、酸素同位体分別係数を決めることなど本研究の目的が述べられている。

第2章では、まずガスハイドレートの生成条件を実験的に決めるための装置について述べられており、高圧低温セルに透過光を通してその強度変化でガスハイドレート生成を判定するなど実験的な工夫がされている。従来から溶解塩類が相平衡条件を低温側へシフトさせることは知られていたが、陽イオンの違いを扱った研究が多く、本研究では陰イオンの違いとハイドレートに内包されるガスの違いに着目して系統的に実験を重ねた。その結果、低温側への相平衡条件のシフトは陰イオンのモル濃度に依存し、陰イオンの種類 (Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-}) やガスの種類 (メタン、エタン) によらないことを見つけた。また、メタン-エタン混合系でのガスハイドレートの相平衡条件の実験から、1~2%のエタン濃度でも結晶構造が構造Ⅰから構造Ⅱへ変化している可能性を指摘した。このことは最近のラマン分光の研究からも支持されている。

第3章では、本研究で得られた実験結果を用いて、Van der Waals and

Platteeuw (1959) によって提案されたガスハイドレートの統計熱力学モデルを改良し、内包ガス分子と水分子間の分子間ポテンシャル (Kihara ポテンシャル) のパラメータ値を新たに推定したことを述べている。この結果、メタン-エタン混合ガスハイドレートの相平衡条件が、従来の文献値より精度よく推定できるようになった。

第4章では、まず、堆積物中のメタンハイドレートの存在量を見積もる方法として堆積物の間隙水の酸素同位体組成から求める方法が新たに提案されていることをまとめている。しかし、この方法の基礎となるガスハイドレートと水の間酸素同位体分別の実験例はほとんど無く、水素同位体分別は報告が皆無であるため、本研究で始めて分別係数を求めた。その結果、酸素および水素の同位体分別係数は、それぞれ 1.0023-1.0032 および 1.0014-1.0022 であることが求められ、この値はすでに報告のある氷-水間の分別係数とほぼ同じであることを新たに示した。

第5章では以上をまとめているが、本論文では、ガスハイドレートの相平衡条件を天然の条件に合うように溶解塩類やガス種をかえて詳細に測定し、低温側への相平衡条件のシフトは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よらないことを見つけた。また、メタン-エタン混合ガスハイドレートにおいて、相平衡条件から構造変化を指摘した。さらに、ガスハイドレートと水の間酸素同位体、水素同位体の分別係数を求めたことは、堆積物中のメタンハイドレートの存在量を見積もるための基礎データを提供したこととなり、固体地球-海洋間の地球化学の分野に多大な貢献を行った。

なお、本論文の第2章の一部は伊藤司郎博士、坂田将博士、猪狩俊一郎博士、今井登博士との共同研究、第4章の一部は今井登博士との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。