

## 47-6 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・海老沼孝郎 (t.ebinuma@aist.go.jp)

### 1. 研究の目的

メタンハイドレートは、低温高圧条件でメタンと水から生成する氷状の固体物質であり、水分子が形成する籠状構造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が安定に存在し得る温度圧力条件が満たされる永久凍土地帯と大陸縁辺部深海底の堆積層には、メタンハイドレートが広く分布する。永久凍土地帯と深海底のメタンハイドレートは、推定賦存量がそれぞれ  $5.7 \times 10^{13} \text{ m}^3$  と  $(5-25) \times 10^{15} \text{ m}^3$  であり、地球表層における主要な炭素貯留源と考えられている。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。特に、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る。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。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。本研究は、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明らかにするために、永久凍土地帯のメタンハイドレートの生成解離挙動と安定性を解明するものである。

### 2. 研究の方法

永久凍土環境下におけるメタンハイドレートの解離速度と解離条件の関係を明らかにするために、内容積  $156 \text{ cm}^3$ 、設計圧力  $10 \text{ MPa}$  のステンレス製圧力容器、低温恒温槽及び湿式ガス積算流量計を用いて、メタンハイドレートの解離実験を行なった。解離速度は、温度範囲  $-32.3 \sim -5.4$ 、大気圧において、容器から流出するガス流量から求めた。また、氷点下温度におけるメタンハイドレートの解離抑制機構を解明するために、光学顕微鏡を用いて、解離過程のその場観察実験を行なった。

メタンハイドレートの生成平衡条件は、間隙水の溶存イオン、堆積物の細孔と吸水能などの凍土堆積層の環境条件に依存する。環境条件とメタンハイドレートの生成平衡条件の関係を明らかにするために、凍土環境を模擬する多孔質物質、カオリナイト、モンモリロナイトなどの粘土を用いて、メタンハイド

レートの生成平衡条件を測定した。また、ガスハイドレートを含有する凍土模擬堆積層を調整し、温度上昇、上載荷重の低下（減圧）などによるガスハイドレートの解離速度を測定した。

メタンハイドレートの解離挙動はハイドレート構造の安定性に関係し、共存する他の炭化水素、溶存無機化合物およびハイドレート層を構成する固体物質の影響を受ける。ハイドレートの構造および安定性は、水分子で構成される籠構造とゲスト分子の炭化水素分子間の相互作用に関係し、その相互作用の程度は、ゲスト分子の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルに反映される可能性がある。このために、低温・高圧条件で固体であるハイドレート試料に $^{13}\text{C}$ -NMR法を適用する計測技術を開発し、多成分系ガスハイドレートの構造解析を行なった。

### 3. 研究の成果

#### 3.1 永久凍土浅層のメタンハイドレート

永久凍土浅層に存在するメタンハイドレートの観測事例に関する情報を得るために、モスクワ国立大学の研究者と共同で文献調査を行なった。その結果、永久凍土地帯浅層の掘削において、ガスの急激な噴出事例が多く報告されていることが分かった。浅層の噴出ガスは、地化学的分析から、深部から流出したガスではなく、浅層に集積しているメタンハイドレートに起因するとの報告もあった。また、掘削されたコア試料の観察により、メタンハイドレートを確認したとの報告があった。

#### 3.2 メタンハイドレートの生成解離挙動

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）の関係を定量化した。解離速度の活性化エネルギーは生成速度のそれより2.7~2.9倍大きく、氷点下温度における解離抑制効果の存在が示された。また、解離抑制効果は、メタンハイドレートの解離により発生するガスを測定する方法と、メタンハイドレートから氷へ変化する過程をX線回折により観測する方法のいずれによっても実験的に確認された。

光学顕微鏡によるメタンハイドレート解離過程のその場観察によると、温度  $-73$  では、表面に氷の微結晶が成長して、全ガス量の70%が連続的に放出された。氷の微結晶は、メタンハイドレートの解離

により発生した水蒸気が昇華凝結したものであると考えられた。一方、保持温度が-23、-43の場合、保持期間内にガスの発生、すなわちメタンハイドレートの解離が抑制された。メタンハイドレート解離時に形成した水の微結晶は、低温では変化が小さいのに対し、高温では表面を層状に覆って、メタンハイドレートの解離を抑制した。

メタンハイドレートの生成平衡条件に対する土壤粒子の細孔、吸水能等の影響を検討した結果、粘土中ハイドレートの平衡条件は、純粋ハイドレートの条件よりも低温、高圧側へシフトすることが分かった。ただし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た。吸水能の高い土壤粒子中では、大きな平衡条件シフトが観測された。

メタンハイドレートの解離には解離熱（相変化潜熱）が必要なので、永久凍土地帯におけるメタンハイドレートの解離現象を解明するためには、相変化を伴う伝熱現象を明らかにする必要がある。このために、凍土環境におけるハイドレートの加熱解離実験を行なったところ、堆積層内に供給される熱エネルギーの30 - 50%がガスハイドレートの解離に消費されることが分かった。また、上載荷重の低下（減圧）に伴うハイドレートの解離挙動を解析して、三相平衡温度が氷点下となる圧力まで減圧した場合には、堆積層の温度は平衡温度まで低下せずに、氷点で一定となることなどを明らかにした。

### 3.3 NMRによる混合ガスハイドレート構造解析

分子レベルでのメタンハイドレートの安定性を検討するため、ハイドレート試料のCP-MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR分析法を確立した。メタン - エタン系混合ガスハイドレート、メタン - 二酸化炭素系混合ガスハイドレートおよびメタン - プロパン系混合ガスハイドレートの構造解析にこれを適用し、ハイドレート構造に及ぼすガス組成の影響を調べた。その結果、純メタンハイドレートと純エタンハイドレートは同じ結晶構造を持つが、エタン濃度 35%の混合ガスハイドレートは、異なる結晶構造を取ることがケミカルシフトの解析から示された。

### 4. 今後の課題

永久凍土地帯に分布するメタンハイドレートを対象に、解離速度及び生成平衡条件に対する温度、圧力、ガス組成（混合ガス効果）、共存する土壤及び氷の影響などを評価する。これらの結果をもとに、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。

## 5. 成果文献

Takeya, S., et.al, 2001: In situ x-ray diffraction measurements of the self-preservation effect of  $\text{CH}_4$  hydrate, *J. Phys. Chem. A*, 105(42), 9756-9759.

Uchida, T. et.al, 2002: Effects of pore sizes on dissociation temperatures and pressures of methane, carbon dioxide and propane hydrate in porous media, *J. Phys. Chem. B*, 106(4), 820-826.

Takeya, S., et.al, 2002: Self-preservation effect and dissociation rates of  $\text{CH}_4$  hydrate, *Journal of Crystal Growth*, 237-239(1), 379-382.

Ebinuma, T., et.al, 2002: Dissociation behaviors of gas hydrates at Low Temperature, *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrate*, 2, 771-774.

Chuvilin E. M. et.al, 2002: An Experimental Study of gas Hydrate and Ice Accumulation in Sediments, *The Twelfth International Offshore and Polar Engineering Conference*, 1, 429-433.

Takeya, S., et.al, 2002: Crystal structure of  $\text{CH}_4+\text{CO}_2$  mixed gas hydrate, *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrate*, 2, 586-589.

Kamata, Y., et.al, 2002: Pressure and structure of  $\text{CH}_4+\text{CO}_2$  gas hydrate, *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrate*, 2, 636-639.

Takeya, S., et.al, 2003: Coexistence of structure I and II hydrate formed from a mixture of methane and ethane gases, *Canadian Journal of Physics*, 81(1/2), 479-484.

Oyama, H., et.al, 2003: An experimental study of gas hydrates formation by measuring viscosity and infrared spectrum, *Canadian Journal of Physics*, 81(1/2), 485-492.

Takeya, S., et.al, 2003: Coexistence of structure I and II hydrate formed from mixture of methane and ethane gases, *Canadian Journal of Physics*, 81(1/2), 479-484.

Chuvilin E.M., et.al, 2003: Effect of Temperature Cycling on the Phase Transition of Water in Gas-saturated Sediments, *Canadian Journal of Physics*, 81(1/2), 343-350.