

メタンハイドレート

1 はじめに

メタンハイドレート (MH) は、氷のような外観をした結晶であり、水分子がつくるカゴ状のホスト構造 (ケージ) にメタン (天然ガス成分) がゲスト分子として取り込まれた構造を持つ包接水和物 (クラスレートハイドレート) の一種である。MH は低温・高圧で安定であり、海底/湖底堆積物中や永久凍土環境でその賦存が確認されている。地球規模での炭素循環の理解、資源化へ向けた技術開発などを目的とした MH の調査研究が、世界各国で進められている。この“天然に存在する MH” は、メタン以外の天然ガス成分を包接することもあり、純粋なメタンを包接した MH と区別して、「天然ガスハイドレート」と呼ぶことも多い。

MH 結晶に取り込まれる天然ガスの量は、ハイドレートの結晶構造に依存するため、結晶中に包接されたガス量を評価する観点からハイドレート結晶のキャラクタリゼーションが重要となる。本稿では、種々の分析方法を用いた MH のキャラクタリゼーション方法について解説する。

2 日本近海の MH

海域で MH が安定に存在できるのは、おおむね 400 m 以深であり、日本周辺海域では、MH が広く分布しているとされている。実際に MH が採取されたり、海底観察で確認されたりしている海域は、太平洋では、四国沖南海トラフ、東部南海トラフ (東海沖、第二渥美海丘、熊野灘) 等、日本海では奥尻海嶺、秋田-山形沖、上越沖、隠岐東方、オホーツク海では網走沖である¹⁾。これらの海域の内、東部南海トラフは、日本の MH 開発計画で重点的に調査されてきた海域であり、「世界で最も資源化の観点での MH のデータが取得されている海域¹⁾」と言われている。この海域は、2013 年に、海底下の地層を減圧して MH を分解させ、メタンを回収する海洋産出試験が世界で初めて実施された海域でもある²⁾。

3 MH 試料の採取

海域で MH 試料を採取する場合、MH が胚胎した海底堆積物に柱状採泥器を貫入させて試料を採取する方法や MH 胚胎層を掘削する方法などがとられる。回収した MH 試料は、大気圧下ではガスと水に分解してしまうため、海底から回収後、MH 試料は、ただちに液体

窒素などを用いて冷却し分解を止める必要がある。一方で、海底下の圧力を保持し、MH を分解させずに採取する方法が用いられる場合もある。

4 MH 試料のキャラクタリゼーション

純粋なメタンやほぼメタンからなる天然ガスが包接されたハイドレートの場合、I 型と呼ばれる立方晶の結晶構造をとる。メタンと共存する天然ガスの成分組成によっては、II 型 (立方晶) または H 型 (六方晶) と呼ばれる結晶構造 (図 1) をとることや複数の結晶構造が共存することが知られている⁴⁾⁵⁾。X 線回折測定は、人工的に合成された様々なクラスレートハイドレートの結晶構造決定に用いられてきた分析法であるが、天然の MH の採取例が増加するにつれて、天然試料の X 線回折測定も行われるようになってきている。常温・常圧では分解してしまうという MH 結晶の性質上、X 線回折測定は液体窒素を用いた冷却機構を有するサンプルステージを用いるなどして、ハイドレート結晶を分解させずに行う必要がある。天然の MH の粉末 X 線回折測定では、一般的に氷の回折ピークも検出される。この氷は、MH が胚胎する堆積物の間隙に存在する水や試料採取過程でハイドレートの一部が分解し生じた水が凍結することにより生成するものである。MH は外見で氷と区別することは困難であるが、X 線回折法を適用することで、両者の結晶構造の違いから識別可能である。

固体 ¹³C NMR 測定は、ハイドレート結晶中のゲスト成分の定性・定量分析に用いる。基本的には、検出できるのはゲスト分子として包接された炭化水素成分である。固体 NMR 測定では、円筒形の専用ローターを用い、マジックアングルで試料を回転させる必要がある。安定した回転を得るためには、試料を粉砕し、均一にローターへ充填する必要がある。試料に堆積物が混在している場合は堆積物粒子を除去し、なるべく純粋な MH 結晶を多く充填することが高強度のシグナルを得る上で有効である。試料の粉砕、ローターへの試料充填

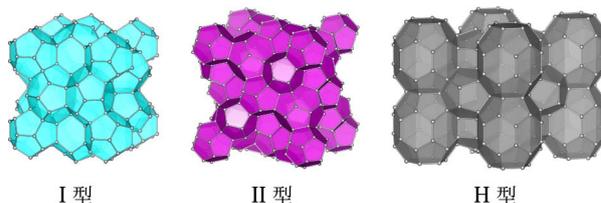


図 1 代表的なクラスレートハイドレートの結晶構造 (ソフトウェア「VESTA」³⁾を用いて作成)

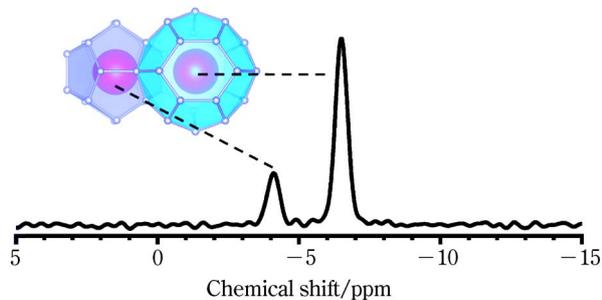


図2 合成メタンハイドレート (I型構造) の -110°C における ^{13}C シングルパルスNMRスペクトル (ケージの図は、ソフトウェア「VESTA」³⁾を用いて作成。メタン分子を球で描画している。)

作業は、MHの分解を防ぐため、液体窒素雰囲気などで行う必要がある。図2は、合成したMHの ^{13}C シングルパルスNMRスペクトルである。観測される2本のピークは、結晶構造中の異なるケージの空隙に包接されたメタンによるものである。メタン以外の炭化水素が包接されると、メタンとは異なるケミカルシフト値にピークが観測されるため、包接ゲスト成分を識別できる。また、同じ分子であっても包接ケージが異なれば、それらを識別できるため、観測ピークのケミカルシフト値からケージを特定でき、試料中に存在するハイドレートの結晶構造を推定できる。さらに、統計熱力学モデルを用いて、二つのメタンの ^{13}C NMRピークの積分強度比から各ケージのメタンの占有率 (すべてのケージがメタン分子で占有されると占有率は1となる) を算出する方法が提唱されており⁶⁾、我が国周辺海域で採取された試料の評価でも適用されている。例えば、東部南海トラフで採取されたI型のMHの場合、空隙の小さなケージと大きなケージのメタン占有率は、それぞれ、0.86および0.97と見積もられている⁷⁾。これは、 0°C 、1気圧において、MH単位体積あたり約162倍のメタンを包接していることを意味する。

ラマン分光測定は、固体 ^{13}C NMR測定と同様に、MH結晶中のゲスト成分の定性・定量分析に用いられる。他の分析と同様に、結晶を分解させずに測定を行う必要があり、液体窒素温度程度まで冷却可能な温調ステージ等を用いる必要がある。顕微ラマンシステムを用いると、試料表面の微小なスポットでラマンスペクトルを得ることができ、MH胚胎堆積物試料を粉碎せずに小片で直接測定できる。特に、肉眼で結晶を識別することができず、堆積物粒子とハイドレート結晶を分離する

ことが困難な砂質堆積物の間隙に胚胎するMHを対象とした場合でも、比較的容易にスペクトルを得ることができる。MHの場合、主にケージに包接されたメタン分子のC—H対称伸縮モードによるピークが観測対象である⁸⁾。メタン分子が包接されるケージが異なると、メタンのC—H伸縮モードに由来するピークのラマンシフト値が異なり、ケージの違いを識別できる。固体 ^{13}C NMRスペクトルを用いた解析と同様に、これらのピークの積分強度比から、メタンのケージ占有率を評価することができる⁸⁾。また、ラマン分光測定では、ケージに包接された硫化水素分子等も検出可能である。メタン以外の炭化水素が共存すると、ピークの分離が困難になるため、 ^{13}C NMR法を併用し解析することが望ましい。

5 おわりに

本稿では、天然のMH試料の採取例が増える中、実施されることが多くなってきている分析法を紹介した。本稿で紹介した分析法以外にも、日本周辺海域で採取されたMH試料を対象とした化学分析として、結晶を分解させて発生する天然ガスの成分組成分析、炭化水素成分の起源推定のための安定同位体比測定なども行われている。今後、MHの賦存状態を評価する上で、これらの化学分析法を併用した総合的な解析が重要になっていくと考えられる。

文献

- 1) 佐藤幹夫, 長久保定雄, 内田 努, 谷 篤史: 日本エネルギー学会誌, **95**, 572 (2016).
- 2) K. Yamamoto, T. Kanno, X.-X. Wang, M. Tamaki, T. Fujii, S.-S. Chee, X.-W. Wang, V. Pimenov, V. Shako: *RSC Adv.*, **7**, 5554 (2017).
- 3) K. Momma, F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
- 4) M. Kida, O. Khlystov, T. Zemskaya, N. Takahashi, H. Minami, H. Sakagami, A. Krylov, A. Hachikubo, S. Yamashita, H. Shoji, J. Poort, L. Naudts: *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L24603 (2006).
- 5) H. Lu, Y.-T. Seo, J.-W. Lee, I. Moudrakovski, J. A. Ripmeester, N. R. Chapman, R. B. Coffin, G. Gardner, J. Pohlman: *Nature*, **445**, 303 (2007).
- 6) J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe: *J. Phys. Chem.*, **92**, 337 (1988).
- 7) M. Kida, Y. Jin, M. Watanabe, Y. Konno, J. Yoneda, K. Egawa, T. Ito, Y. Nakatsuka, K. Suzuki, T. Fujii, J. Nagao: *Mar. Petrol. Geol.*, **66**, 396 (2015).
- 8) A. K. Sum, R. C. Burruss, E. D. Sloan: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7371 (1997).

〔北見工業大学工学部 木田真人〕