

平成 22 年 4 月 20 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2006～2009  
 課題番号：18340126  
 研究課題名（和文） メタンハイドレートの超高温・高圧下における相変化と巨大氷惑星内部構造の推定  
 研究課題名（英文） Phase changes of methane hydrate under high-temperature and pressure and inference of interiors of giant icy planets  
 研究代表者  
 平井 寿子 （HIRAI HISAKO）  
 愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・グローバル COE 教授  
 研究者番号：69218758

研究成果の概要（和文）：本研究では氷惑星の氷マントル層に相当する高温高圧条件を発生させ、メタンハイドレートやメタンについて100 GPa、3000 Kまでの高温高圧実験を行い、相変化や安定性を明らかにし、これらの実験結果を基に惑星内部での存在状態を推定した。具体的にはメタンハイドレートは海王星マントル条件では分解溶解し存続できず、固体メタンは溶解して分子重合が進み、最終的にはダイヤモンドが生成することがわかった。従来、この氷惑星の中間層は“氷マントル”と呼ばれていたが、実際には、溶解した熱い内部海であることを実験的に検証した。

研究成果の概要（英文）：This study intended firstly to clarify phase changes and properties of methane hydrate and solid methane under high-pressures and high-temperatures comparable to those of interiors of icy planets and satellites, and then to infer the states and internal structures of the icy bodies based on the experimental results. High-pressures and high-temperatures were generated by using laser heated diamond anvil cells (LHDAC), and characterization of the samples were made by X-ray diffractometry and Raman spectroscopy. For methane hydrate, the high-pressure phase of filled ice Ih structure survived at least up to 90 GPa. The reasons for the remarkable high-pressure stability were examined. The orientational ordering of guest methane molecules and symmetrization of hydrogen bond of host molecules might substantiate the outstanding stability of the filled ice Ih structure under extremely high pressure. For solid methane, X-ray diffractometry and Raman spectroscopy revealed the melting conditions to be above approximately 1100 K in a wide pressure range of 10 to 80 GPa. Above 1100 K, polymerizations occurred to produce ethane molecules and further polymerized hydrocarbons. Above 3000 K, diamond was produced. These changes proceeded depending on temperature rather than on pressure. The present study provides some experimental supports to theoretical predictions that the middle ice layer of giant planets such as Neptune and Uranus melts into a hot methane-rich ocean, and will help to improve our understanding of the chemical process of the giant planets' interiors.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
2007年度	700,000	210,000	910,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：数物系科学

科研ひの分科・細目：地球惑星科学・固体地球惑星物理学

キーワード：内部構造

#### 1. 研究開始当初の背景

メタンハイドレートは近年、燃える氷として化石燃料に変わる次世代のエネルギー資源として注目されているが、同時に、メタンは二酸化炭素より20倍も高い温室効果を示す物質という危険性も持っている。一方、惑星科学においては、天王星や海王星、タイタンなどの氷惑星や氷衛星の重要な構成成分と考えられている。これらの巨大氷惑星の組成や内部構造は、主に探査機による分光学的・物理的測定や理論計算によって推定されてきたが、実験的な検証は未だなされていなかった。

#### 2. 研究の目的

本研究では、(1) 氷惑星の氷マントル層に相当する高温高压条件を発生させ、メタンハイドレートやメタンについて、100 GPa、3000 K までの高温高压実験を行い、(2) これらの物質の惑星内部での存在状態を明らかにし、(3) 氷惑星の内部構造や進化を推定することを目的とした。

#### 3. 研究の方法

本研究の基本的な実験方法はレーザー加熱ダイヤモンドアンビル(LHDAC)高压法である。ガスハイドレートは水分子の作る基本構造とその内部に包有されるゲスト分子より構成されることから、相変化を的確に捉えるためには、X線回折により基本構造を、また、ラマン分光によりゲスト分子の振動状態を併せて測定する必要があり、両者を用いて高压下のその場測定を行った。

#### 4. 研究成果

平成 18 年度は、はじめに適切な加熱条件の選定を行った。メタンハイドレート自身のCO<sub>2</sub>レーザーやYAGレーザーの吸収率や、白金の吸収体を使用した場合の加熱効率を調べた。放射スペクトルから妥当な温度測定ができるように、装置のキャリブレーション・調整を行った。圧力領域は20 GPa までだが、3000 K までの加熱を行うことができた。ついで、海王星の氷マントルと呼ばれる層に匹敵する条件下で実験を行い、最上部付近では、メタンハイドレートは融解することが明らかとなった。

平成 19 年度は、まず室温下で、90 GPa までの高压実験を行った。メタンハイドレートは2 GPa で高压相 (filled ice Ih 構造) に転移することが知られていたが、この高压相が40 GPa で構造がわずかに変わり、post-filled ice Ih 構造に転移し、そしてこ

の相が90万気圧にもおよぶ高压まで存続することが明らかとなった。40 GPa での構造変化を調べたところ、構造のフレームワークをなす水分子は、40 GPa までは水素結合をしているが、40 GPa 以上では、水素結合の対称化が生じ、もはや分子性が失われ、イオン性となり、構造が強化されることが示された。この、構造の強化が、90 GPa という高压までの安定性を保証していることが結論付けられた。

平成20年度の研究においては、メタンハイドレートは15 GPaから20 GPa付近でX線回折による構造変化は観察されないが、ラマン分光においてゲストメタン分子の振動モードがスプリットすることが観察された。メタンハイドレートの構造中では、低压下ではメタン分子は自由な回転をしているが、15 GPa付近から回転が抑制されて定方位配向する結果であることがわかった。これは、固体メタンに見られる分子配向によるラマン分光スペクトルと、高压下での分子間距離をハイドレート中の距離と比較することによって、明らかとなった。この定方位配向により新たな相互作用が生じ、これが高压安定性に寄与していることが示唆された。

平成21年度の研究においては、高温高压実験の基本的な方法を確立し、100 GPaまでの加圧を行いながら、3000 Kまでの加熱を行うことが可能となった。そこで、この手法をメタンハイドレートと固体メタンに適用して、これらの物質の高温高压実験を、メタンハイドレートと固体メタンに関しては90 GPa、3000 K までの高温高压実験 (海王星氷マントル上～中部に相当する条件) を行った。その結果、メタンハイドレートは海王星マントル内では存続できず、固体メタンは熔融して、分子重合が進み、最終的にはダイヤモンドが生成することがわかった。従来、氷マントルと呼ばれていたが、実際には、熔融した熱いメタンと水の海であることを実験的に検証した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計20件)

①Machida, S., Hirai, H., Gotou, H., Sakakibara, T., Yagi, T. Development of loading system for liquid hydrogen into diamond-anvil cells under

low temperature. REV. SCI. INSTR., **81**, 033901-1~4 (2010).

② Hirai, H., Takahara, N., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yagi, T. (2010) Changes in structure and preferential cage occupancy of ethane-methane mixed gas hydrate under high pressure. J. Phys.: Conf. Ser. 215, 012059

③ Machida, S., Hirai, H., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yagi, T. (2010) Structural changes and Intermolecular interactions of filled ice structure for hydrogen hydrate under high pressure. J. Phys.: Conf. Ser. 215, 012060

④ Shinozaki, A., Hirai, H., Kagi, H., Hamane, D., Kondo, T., Yagi, T. (2010), Polymerization of methane molecules and release of hydrogen under the Earth's mantle conditions. J. Phys.: Conf. Ser. 215, 012104

⑤ 平井寿子 炭素からハイドレートへ そして惑星衛星のハイドレート、氷メタンの高圧物性 岩石鉱物科学 38, 1-8, 2009 日本鉱物科学会賞受賞記念研究紹介

⑥ Hirai, H., Konagai, K., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yagi, T. (2009) Polymerization and diamond formation from melting methane and their implications in ice layer of giant planets. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 174 [1-4], 242-246

⑦ Yun-Je Lee, Jeasung Park, Kawamura, T., Yamamoto, Y., Komai, T., Takeya, S., (2009) Hydrogen Molecules Trapped in Interstitial Host Channels of  $\alpha$ -Hydroquinone, CHEMPHYSICHEM, 10, 352-355.

⑧ Hirai, H., Konagai, K., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yagi, T., (2008) Phase changes of solid methane under high pressure up to 86 GPa at room temperature, Chem. Phys. Lett. 454, 212-217.

⑨ H. Hirai, K. Konagai, T. Kawamura, Y. Yamamoto, T. Yagi (2008) Solid methane behaviors under high pressure at room temperature. Journal of Physics: Conference Series 121, 102001, Proc. Joint 21st AIRAPT and 45th EHPRG, Catania, Italy, September 17-21, 2007.

⑩ Hisako Hirai, Naoya Takahara, Taro Kawamura, Yoshitaka Yamamoto, Takehiko Yagi (2008) Structural changes and preferential cage

occupancy of ethane hydrate and methane-ethane mixed gas hydrate under very high pressure. J. Chem. Phys. 129, 224503.

⑪ Shin-ichi Machida, Hisako Hirai, Taro Kawamura, Yoshitaka Yamamoto, and Takehiko Yagi (2008) Structural changes of filled ice Ic structure for hydrogen hydrate under high pressure. J. Chem. Phys. 129 [22] 224505

⑫ Takeya, S., Honda, K., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yoneyama, A., Hirai, Y., Hyohdo, I., Takeda, T., (2007) Imaging and density mapping of tetrahydrofuran clathrate hydrates by phase-contrast X-ray computed tomography, Appl. Phys. Lett., 90, 081920-1-081920-3.

⑬ Hirai, H., Ohno, S., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yagi, T. (2007) Changes in vibration modes of hydrogen and water molecules and in lattice parameters with pressure for filled-ice hydrogen hydrates, Phys. Chem. C, 111, 312-315.

⑭ Machida, S., Hirai, H., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yagi, T. (2007) Raman spectra of methane hydrate up to 86 GPa, Phys. Chem. Minerals, 34, 31-35.

⑮ Takehiko Yagi, Etsuko Iida, Hisako Hirai, Nobuyoshi Miyajima, Takumi Kikegawa, and Michiaki Bunno (2007) High-pressure behavior of a SiO<sub>2</sub> clathrate observed by using various pressure media. Phys. Rev. B 75, 174115.

⑯ 平井寿子, 大野智司 (2007) 水素ハイドレートの高圧物性とその惑星科学的意義、日本惑星科学会誌、16 [1], 32-37.

⑰ 町田真一、平井寿子 (2007) メタンハイドレートの高圧安定性と氷惑星内部の状態の推定、日本惑星科学会誌 16 [1], 38-46.

⑱ H. Hirai, S. Machida, T. Kawamura, Y. Yamamoto, and T. Yagi, (2006) Stabilizing of methane hydrate and transition to a new high-pressure structure at 40 GPa, Amer. Mineralogist, 91, 826-830.

⑲ Machida, S., Hirai, H., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yagi, T., (2006) A new high-pressure structure of methane hydrate surviving to 86 GPa and its implications for the interiors of giant planets. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 155, 170-176.

⑳ Ji-Ho Yoon, Kawamura, T., Ohtake, M., Takeya,



16. 平井寿子、本田瑞穂、川村太郎、山本佳孝、八木健彦、CO<sub>2</sub>ハイドレートの低温高压物性、低温科学研究所共同利用研究集會「H<sub>2</sub>Oを科学する」北海道大学、2009、12、10

17. 町田真一、平井寿子、川村太郎、山本佳孝、八木健彦、水素ハイドレートの分子間相互作用と同位体効果、同上学会 2009 年 9 月 8 日

18. 平井寿子、本田瑞穂、山本佳孝、川村太郎、八木健彦、CO<sub>2</sub>ハイドレートの低温高压相変化、日本鉱物科学会 2009 年年会・総会、北海道大学、2009 年 9 月 8 日

19. 町田真一、平井寿子、川村太郎、山本佳孝、八木健彦、水素ハイドレートの同位体効果と分子間相互作用、同上大会、2009 年 5 月 19 日

20. 篠崎彩子、平井寿子、鍵裕之、浜根大輔、近藤忠、八木健彦、マントル条件下におけるメタンの分子重合と解離水素のカンラン石への影響、日本地球惑星科学連合 2009 年大会、幕張、2009 年 5 月 18 日

21. Kagi, H., Okuchi, T., Uwatoko, Y., Sasaki, S., Kondo, T., Arima, H., Osakab, T., Hirai, H., Yamamuro, O., Developing high-pressure neutron diffraction techniques for a pulsed neutron facility, Japan Geoscience Union Meeting 2009, Makuhari, Japan, May, 16, 2009

#### 2008 年

22. 永倉 到、平井寿子、川村太郎、山本佳孝、八木 健彦、メタン-エタン系の液相不混和と van der Waals 化合物、同上学会 2008 年 11 月 14 日

23. 篠崎彩子、平井寿子、浜根大輔、近藤忠、八木健彦、マントル条件下でのメタン重合および解離水素とカンラン石との反応、同上学会 2008 年 11 月 14 日

24. 本田瑞穂、平井寿子、川村太郎、山本佳孝、八木健彦、CO<sub>2</sub>ハイドレートの低温高压物性、同上学会 2008 年 11 月 13 日

25. 町田真一、平井寿子、川村太郎、山本佳孝、八木健彦、同位体置換水素ハイドレートの分子間相互作用、第 49 回高压討論会、姫路市姫路商工会議所、2008 年 11 月 13 日

26. 梅田晶子、平井寿子、町田真一、清水公輔、川村太郎、山本佳孝、八木健彦、ヘリウム・水素ハイドレートの合成と高压相変化、同上学会 2008 年 11 月 13 日

27. 町田真一、平井寿子、後藤弘匡、榊原俊郎、八木健彦、低温液化水素充填装置の開発、同上学会 2008 年 11 月 13 日

28. 町田真一、平井寿子、八木健彦、水素ハイドレートの高压安定性と分子間相互作用、同上学会、2008 年 9 月 22 日

29. 篠崎彩子、平井寿子、近藤忠、八木健彦、マントル条件下でのメタンからの高次

炭化水素の生成、日本鉱物科学会 2008 年大会、秋田大学、2008 年 9 月 20 日

30. 篠崎彩子、平井寿子、近藤忠、八木健彦、マントル物質と水、メタン流体の反応と挙動、同上大会、2008 年 5 月 28 日

31. 町田真一、平井寿子、八木健彦、水素ハイドレートの分子間相互作用と高压安定性、日本地球惑星科学連合 2008 年大会、幕張メッセ国際会議場、2008 年 5 月 27 日

32. 永倉 到、平井寿子、川村太郎、山本佳孝、八木 健彦、メタン-エタン混合系の高压相変化と van der Waals Compound、日本地球惑星科学連合 2008 年大会、幕張メッセ国際会議場、2008 年 5 月 27 日

33. 梅田晶子、平井寿子、町田真一、川村太郎、山本佳孝、八木健彦、ヘリウムハイドレートの合成と高压相変化、同上大会、2008 年 5 月 27 日

34. 山本佳孝、八木健彦、低温低压における CO<sub>2</sub> ハイドレートの安定領域、同上大会、2008 年 5 月 27 日

35. 小長井敬介、平井寿子、川村太郎、山本佳孝、八木健彦、亀卦川卓美、固体メタンの高压相変化、第 25 回 P F シンポジウム、高エネルギー加速器研究機構 国際交流センター、2008 年 3 月 18 日

36. 町田真一、平井寿子、川村太郎、山本佳孝、八木健彦、亀卦川卓美、水素ハイドレートの分子内振動モードの変化と分子間相互作用、同上シンポジウム 2008 年 3 月 18 日

#### 2007 年

37. 町田真一、平井寿子、川村太郎、山本佳孝、八木健彦、水素ハイドレートの高压下における相変化と分子間相互作用、第 48 回高压討論会、倉吉市 倉吉パークスクエア、2007 年 11 月 21 日

38. 本田瑞穂、平井寿子、町田真一、川村太郎、山本佳孝、八木健彦、CO<sub>2</sub>ハイドレートの低温高压相変化、同上会 2007 年 11 月 20 日

39. 永倉 到、平井寿子、川村太郎、山本佳孝、八木 健彦、メタン-エタン混合系の高压相変化と分子間力化合物、同上学会、2007 年 11 月 20 日

40. 篠崎彩子、平井寿子、近藤忠、八木健彦、マントル条件下におけるメタン-水流体とカンラン石の反応、同上学会、2007 年 11 月 20 日

41. 小長井敬介、町田真一、平井寿子、八木健彦、固体メタンの高温・高压相変化と氷惑星マントルの状態の推定、同上大会 2007 年 5 月 23 日

42. 篠崎彩子、平井寿子、八木健彦、マントル物質と水、メタン流体の高温高压下での反応と挙動、同上大会、2007 年 5 月 23 日

43. 永倉到, 平井寿子, 町田真一, 八木健彦, メタン-エタン混合系の高圧相変化と分子間力化合物の存在, 同上大会, 2007年5月22日

44. 本田瑞穂, 平井寿子, 町田真一, 川村太郎, 山本佳孝, 八木健彦, CO<sub>2</sub>ハイドレートの低温高圧相変化, 同上大会 2007年5月22日

45. 町田真一, 平井寿子, 八木健彦, 水素ハイドレートの分子内振動モードの変化と分子間相互作用, 日本地球惑星科学連合2007年大会, 幕張メッセ国際会議場, 2007年5月22日

46. 高原直也, 平井寿子, 川村太郎, 山本佳孝, 八木健彦, メタン-エタン混合系ハイドレートの高圧下における相変化と占有率変化, 同上大会 2007年5月22日

2006年

47. 平井寿子, 大野智司, 川村太郎, 山本佳孝, 八木健彦, 水素ハイドレートの分子内振動と分子間相互作用, 同上学会 2006年11月11日

48. 小長井敬介, 平井寿子, 町田真一, 八木健彦, 固体メタンの高温・高圧相変化と氷惑星マントルの状態の推定, 同上学会 2006年11月11日

49. 高原直也, 平井寿子, 川村太郎, 山本佳孝, 八木健彦, メタン-エタン混合系ハイドレートの高圧相変化, 同上学会 2006年11月11日

50. 町田真一, 平井寿子, 川村太郎, 山本佳孝, 八木健彦, ガスハイドレートの分子間相互作用と高圧安定性, 第47回高圧討論会, 熊本, 2006年11月11日

51. 平井寿子, 町田真一, 川村太郎, 山本佳孝, 八木健彦, ガスハイドレートの高圧安定性と相互作用, 東大物性研短期研究会 J-PARK 研究会「水、氷、水素を基調とした地球惑星科学と物性科学」, 東京大学物性研究所中性子科学研究施設(東海村), 2006, 10, 24

52. 小長井敬介, 平井寿子, 町田真一, 八木健彦, 固体メタンの高温・高圧相変化と氷惑星マントルの状態の推定, 日本惑星科学会 2006年秋季講演会, 兵庫県立美術館, 2006年10月19日

53. 西尾 峰之, 平井寿子, 八木健彦, メタン-エタン系高圧相変化とタイタン内部における状態の推定, 日本地球惑星科学連合 2006年大会, 幕張メッセ国際会議場, 2006年5月17日

54. 小長井敬介, 平井寿子, 町田真一, 八木健彦, 固体メタンの高圧相変化と氷惑星内部における状態の推定, 同上大会, 2006年5月17日

55. 町田真一, 平井寿子, 八木健彦, メタンハイドレートの post filled ice 構造の探査と惑

星科学的意義, 同上大会, 2006年5月17日

[図書] (計 1件)  
平井寿子 「地球の内部構造、地球内部のダイナミクスと地球進化」 指田勝男他編 地球進化学、古今書院 2007 (分担) pp7-13.

[その他]  
ホームページ等  
<http://www.ehime-u.ac.jp/~grc/index.html>  
<http://www.sakura.cc.tsukuba.ac.jp/~hphhirai/index.html>

6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
平井 寿子 (HIRAI HISAKO)  
愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・グローバル COE 教授  
研究者番号: 60218758

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者  
山本佳孝 (YAMAMOTO YOSHITAKA)  
産業技術総合研究所・メタンハイドレートセンター・チームリーダー  
研究者番号: 80358283