

機関番号：14401

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2010

課題番号：21686084

研究課題名（和文）

資源量評価に向けた天然ガスハイドレート生成史の解明

研究課題名（英文）

Development of formation age estimation of natural gas hydrate

研究代表者

谷 篤史 (TANI ATSUSHI)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：10335333

研究成果の概要（和文）：

水中の極微量メタノールの分析には、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いたヘッドスペースガス分析が有効であった。放射線を受けた天然ガスハイドレートでは、メタノールに加え、ホルムアルデヒドが主に生成する。海底堆積物では、深度が深くなるにつれてメタノールやホルムアルデヒド濃度の増加が観測された。天然ガスハイドレートの生成史を議論する上で不可欠な、生成物の種類や生成効率、環境での存在度に関する情報を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：

I have investigated to develop a methodology to estimate formation age of natural gas hydrate. The remarkable findings are as follows. (1) Headspace analysis with gas chromatography mass spectrometry is one of the best methods to detect extremely low concentration of methanol in water. (2) Formaldehyde as well as methanol are main compounds formed by gamma-ray irradiation in methane hydrate. (3) Methanol and formaldehyde in pore water of deep-sea sediments gradually increase with depth.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	17,700,000	5,310,000	23,010,000
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
年度			
総計	20,200,000	6,060,000	26,260,000

研究分野：地球惑星物性学

科研費の分科・細目：総合工学・地球・資源システム工学

キーワード：メタンハイドレート、海洋資源、放射線、天然ガス、地球化学

## 1. 研究開始当初の背景

天然ガスハイドレートとは水分子が天然ガス（メタンが主成分）を包接した物質で、「燃える氷」ともいわれる。日本近海の海底下に存在しており、日本固有の天然資源として注目を集めるほか、天然ガスの輸送手段としてガスハイドレートを利用する試みが三井造船を中心に実施されている。JOGMECの発表によれば、東部南海トラフにおけるメタンハイドレートの原始資源量は約40 TCF（約

1.1兆 $m^3$ ）、このうちメタンハイドレート濃集帯では20 TCFであることが、地震探査や掘削調査により明らかとなった（藤井ほか、2008）。石油・天然ガス資源の高騰を受け、日本固有の天然ガス資源であるメタンハイドレートの資源化に期待が集まっているが、天然メタンハイドレートがいつどのように生成し、分解されるのかといった「生成史」に関する研究は少ない。メタンハイドレートは水とメタンでできており、これに含まれる

放射性同位元素に基づく年代推定は本質的に不可能なためである。Fehnらは放射性同位元素の $^{129}\text{I}$ を用いたメタンハイドレートの年代測定法を提案している(Fehn, et al., 2000)が、南海トラフでは堆積物の年代よりも古い年代が出る(e.g. Tomaru, et al., 2005)など、メタンハイドレートの生成史を明らかにできていない。研究代表者らは、堆積物に含まれる自然放射性同位元素からの放射線を天然ガスハイドレートが受けることに着目し研究を進め、放射線をうけて水が解離したときに生成するヒドロキシルラジカル(OH $\cdot$ )がメタンと反応してメタノールとなるラジカル反応を発見し、メタンハイドレートに含まれるメタノールの量がその形成年代の指標になりうるという「メタンハイドレート内部でおこる化学反応に基づく年代推定法」を提案した(Tani, et al., 2008)。

しかし、予備実験によると天然メタンハイドレートに含まれると考えられるメタノール量は100年程度のハイドレートで数ppbレベルと推測され、分解水に含まれる極微量メタノールの新たな検出法が求められている。その最有力候補に、中間赤外領域でのレーザー吸収分光法とプロトン移動反応質量分析(PTR-MS)法がある。前者は量子カスケードレーザーを用いた吸収分光で、ppbレベルでの気体の検出を行うことができるが、発振できる周波数範囲が50 nm程度に限られるため特定の気体しか検出できず、また、吸収波長の近いガスが複数混合すると定量評価が難しいことがわかった。一方、後者のPTR-MSはソフトなイオン化による質量分析法の一つで、水(H $_2$ O)にプロトン(H $^+$ )が付加したH $_3\text{O}^+$ のガス中に気体試料を導入し、H $^+$ がH $_3\text{O}^+$ から対象ガスに移動しイオン化することで、ガスを解離することなく質量分析できる手法である。こちらもppbレベルでの気体の検出ができるが、質量分析法のため、同質量を持ったガスがなければ大きな影響は少ないといえる。よって、PTR-MSを用いて天然ガスハイドレートの分解水に含まれる微量ガス成分、なかでも極微量と予想されるメタノールの検出可能な装置を構築することで、天然ガスハイドレートの生成史を明らかにすることができるとの着想に至った。

## 2. 研究の目的

天然ガスハイドレートに含まれると考えられる極微量アルコール(メタノールなど)を検出し、この極微量アルコールの量からハイドレートの形成年代を求め、天然ガスハイドレートの生成史を世界で初めて直接評価する手法を確立すること、および天然ガスハイドレートの生成・分解を考慮した資源量の評価法を提案することを目指す。そのため、(1)水中の極微量低分子有機化合物の分析

法を確立すること、(2)天然ガスハイドレートにおいて放射線により生成する化合物について精査すること、(3)天然ガスハイドレートやその周辺の間隙水に含まれる極微量低分子有機化合物の存在度について調査することを研究課題とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 研究課題1

当初予定していたPTR-MS法とガスクロマトグラフ質量分析(GC-MS)法を用いて、水中の極微量低分子有機化合物の検出感度や再現性などの検討を行った。試料の導入にはヘッドスペース法を用いた。ヘッドスペース法とは、対象試料を封入したバイアル瓶をある温度で保持し、その上部の気体(ヘッドスペースガス)を質量分析計に導入して分析する手法である。また、PTR-MS法では、水溶液試料の直接注入法の開発も行った。

PTR-MSに関する研究は、オーストリアのインスブルック大学に2ヶ月短期滞在した際に行った。GC-MSに関する研究は、科研費にて装置を導入し、分析と結果の検討を行った。

### (2) 研究課題2

天然ガスハイドレートに含まれるガスの主成分はメタンやエタンであることから、研究室にてメタンハイドレートやエタンハイドレートを合成し、加圧下0 $^{\circ}\text{C}$ という条件で $\gamma$ 線を照射し、生成する低分子有機化合物の分析を行った。照射試料を減圧することにより分解し、残った水溶液をGC-MSにて分析した。

### (3) 研究課題3

2010年に日本海におけるガスハイドレートの調査に参加する機会を得た。ガスハイドレート試料と海底堆積物から間隙水試料を採取し、これらに含まれる極微量低分子有機化合物をGC-MSにて分析した。ガスハイドレート試料は、船上で用意した液体窒素温度保存容器に入れて保管、輸送した。間隙水試料は、船上でバイアル瓶に密栓し、冷凍庫にて保管、輸送した。なお、本調査はMH21のサポートのもとに実施された。

## 4. 研究成果

### (1) 研究課題1

PTR-MSに直接水溶液試料を導入するための装置開発、ならびにその性能の評価を行った。その利点は(1)サンプル処理が不要、(2)実験結果が直ちに得られる、(3)検出感度がよい(ヘンリー定数の大きいアセトニトリルやピリジンでもppbw以下で検出可能)、(4)数 $\mu\text{l}$ という少ない試料量で分析可能といった点である。しかし、メタノールに関しては環境からのバックグラウンドが大きく、検出限界は約10ppmwであることがわかった。本手法を用いて高感度検出を実現

させるためには、環境に含まれる（もしくはキャリアガスに含まれる）メタノールを減少させること、および酸素イオンの混入を減少させることが必須であることが判明した。

一方、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた研究では、水に含まれるメタノールの検出限界は 0.1 ppmw となり、高感度分析が可能であることが明らかとなった。

#### (2) 研究課題 2

γ線を照射したメタンハイドレートやエタンハイドレートの分解後の水を分析したところ、メタノールやエタノールといったアルコール類、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドといったアルデヒド類が主に生成していることがわかった。また、アルデヒド類の生成効率はアルコール類と同程度であった。なお、水中のアルデヒド類の分析には誘導体を用いて実験を行った。天然ガスハイドレートの年代を推定するには、アルコール類だけでなくアルデヒド類も候補となりうるということが明らかとなった。

#### (3) 研究課題 3

日本海の調査で得た間隙水試料は 500 を超え、すべての試料に含まれるアルコール類の分析は終了した。メタノールに関しては、深度の浅い場所では増加がみられず、10-15 m より深くなると徐々に増加するという結果となった。ホルムアルデヒドも同様の傾向を示した。この原因については現在考察中で、今後の研究により明らかにしていきたい。海底堆積物におけるアルコール類の分布の報告はこれまでになく、世界で初めての報告となる。

この結果から、海底からの深度が深い場所で生成したハイドレートは、環境からメタノールやホルムアルデヒドを取り込む可能性が示唆された。

同じ航海で得られた天然ガスハイドレート試料は、ラミナ状（層状）のものが多く、堆積物とガスハイドレートを分離することは難しかった。間隙水を含まないガスハイドレート部分の試料採取に向け、試料処理法の再検討を行っている。処理法を確立した後、天然ガスハイドレート試料に含まれるメタノールやホルムアルデヒドの分析を進め、ハイドレートの形成年代の推定につなげたいと考えている。

#### 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 7 件)

- ① A. Tani, K. Takato, T. Sugahara, K. Ohgaki, K. Takeya (2011) *In-situ* ESR observation of methyl radical in gamma-irradiated methane hydrate

under high pressure. *Physics and Chemistry of Ice* 2010, 273-276 (巻号なし). (査読有)

- ② K. Takeya, A. Tani, T. Sugahara, K. Ohgaki (2011) Thermal stability of radicals induced in xenon hydrate. *Physics and Chemistry of Ice* 2010, 267-271 (巻号なし). (査読有)
- ③ K. Takato, A. Tani, T. Sugahara, K. Takeya, K. Ohgaki (2011) Decay mechanisms of radiation -induced radicals in sulfur hexafluoride clathrate hydrate. *Physics and Chemistry of Ice* 2010, 261-266 (巻号なし). (査読有)
- ④ T. Higuchi, T. Murayama, A. Tani (2011) Trace analysis of compounds formed in gamma-irradiated ethane hydrate. *Physics and Chemistry of Ice* 2010, 161-165 (巻号なし). (査読有)
- ⑤ M. Oshima, S. Hashimoto, A. Tani, T. Sugahara, W. Shimada, K. Ohgaki (2011) *In-situ* Raman observation on aqueous solution around tetra-*n*-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrates. *Physics and Chemistry of Ice* 2010, 141-146 (巻号なし). (査読有)
- ⑥ M. Oshima, W. Shimada, S. Hashimoto, A. Tani, K. Ohgaki (2010) Memory effect on semi-clathrate hydrate formation: A case study of tetragonal tetra-*n*-butyl ammonium bromide hydrate. *Chemical Engineering Science*, 65, 5442-5446. (査読有)
- ⑦ S. Jürschik, A. Tani, P. Sulzer, S. Haidacher, A. Jordan, R. Schotchkowsky, E. Hartungen, G. Hanel, H. Seehauser, L. Märk, T.D. Märk (2010) Direct aqueous injection analysis of trace compounds in water with proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS). *International Journal of Mass Spectrometry*, 289, 173-176. (査読有)

[学会発表] (計 17 件)

- ① 谷篤史, 樋口拓弥, 山本直弥. 天然ガスハイドレートの生成年代推定法開発の現状と課題. 第 27 回 ESR 応用計測研究会・2010 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2011/3/4, 海洋研究開発機構 (横浜).
- ② 大島基, 谷篤史, 北野勝久, 菅原武, 大垣一成. 放射線照射を受けた CO<sub>2</sub> ハイドレートにおいて温度により変化するラジカルの反応. 第 27 回 ESR 応用計測研究会・2010 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2011/3/3, 海洋研究開発機構 (横

- 浜).
- ③ 谷篤史, 樋口拓弥, 山本直弥, 村山達郎. 放射線により天然ガスハイドレートに生成する化合物について. 第2回メタンハイドレート総合シンポジウム, 2010/12/2, 産業技術総合研究所 (東京).
- ④ A. Tani, T. Higuchi, N. Yamamoto, T. Murayama. Organic compounds formed by radiation in methane and ethane hydrates. International Symposium on Methane Hydrate Resources, 2010/11/17, Tokyo Olympic Center (Tokyo).
- ⑤ 大島基, 橋本俊輔, 谷篤史, 菅原武, 島田互, 大垣一成. TBAB semi-clathrate hydrate の分解プロセスにおける結晶構造の緩和～ラマン分光法その場観察による検討～. 雪氷研究大会 (2010・仙台), 2010/9/29, 東京エレクトロンホール宮城 (仙台).
- ⑥ A. Tani, K. Takato, T. Sugahara, K. Ohgaki, K. Takeya. *In-situ* ESR observation of free radicals in gas hydrate under high pressure. 12th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice, 2010/9/9, Hokkaido University Conference Hall (Sapporo).
- ⑦ K. Takeya, A. Tani, T. Sugahara, K. Ohgaki. Thermal stability of radicals induced in xenon hydrate. 12th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice, 2010/9/9, Hokkaido University Conference Hall (Sapporo).
- ⑧ K. Takato, A. Tani, T. Sugahara, K. Takeya, K. Ohgaki. Decay mechanisms of radiation-induced radicals in sulfur hexafluoride clathrate hydrate. 12th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice, 2010/9/9, Hokkaido University Conference Hall (Sapporo).
- ⑨ M. Oshima, S. Hashimoto, W. Shimada, A. Tani, T. Sugahara, K. Ohgaki. *In-situ* Raman observation on aqueous solution around tetra-*n*-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrates. 12th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice, 2010/9/9, Hokkaido University Conference Hall (Sapporo).
- ⑩ T. Higuchi, T. Murayama, A. Tani. Trace analysis of compounds formed in gamma-irradiated ethane hydrate. 12th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice, 2010/9/7, Hokkaido University Conference Hall (Sapporo).
- ⑪ 樋口拓弥, 村山達郎, 谷篤史. エタンハイドレートにおいて $\gamma$ 線照射により生成する化合物について. 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010/5/24, 幕張メッセ (千葉).
- ⑫ 谷篤史, 村山達郎, 樋口拓弥. メタンハイドレートにおけるラジカル反応生成物. 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010/5/24, 幕張メッセ (千葉).
- ⑬ 谷篤史. ガスハイドレート内部でおこる水素原子移動. 第40回ガスハイドレート研究会, 2010/4/26, 東京海洋大学 (東京).
- ⑭ 村山達郎, 樋口拓弥, 谷篤史.  $\gamma$ 線照射により生成する MH 中の極微量成分の分析. 第26回 ESR 応用計測研究会・2009 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2010/3/6, 函館五島軒 (函館).
- ⑮ 谷篤史. ガスハイドレートにおけるフリーラジカル種の挙動. 材料学会極限環境部門講演会, 2009/12/18, 同志社大学 (京都).
- ⑯ 谷篤史, 中辻健太郎, 南尚志, 小林真大, 菅原武, 大垣一成. ガスハイドレートに見られる水素原子移動. 日本電子スピンスイエンズ学会, 2009/11/11, 神戸大学 (神戸).
- ⑰ 村山達郎, 谷篤史. 放射線により生成するメタンハイドレート中の微量メタノール～メタンハイドレートの生成年代決定を目指して～. 2009 年度日本地球化学会, 2009/9/15, 広島大学 (広島).

[その他]

ホームページ等

<http://discovery.ess.sci.osaka-u.ac.jp/taniaweb/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

谷 篤史 (TANI ATSUSHI)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：10335333

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：