

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26420843

研究課題名(和文) 表層型メタンハイドレート採取容器の開発とその生成史の解明

研究課題名(英文) Development of collection container of shallow gas hydrate for understanding its history

研究代表者

谷 篤史 (Tani, Atsushi)

神戸大学・人間発達環境学研究所・准教授

研究者番号：10335333

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：表層型メタンハイドレートの生成史を明らかにするために必要な未分解のメタンハイドレートを、採取したメタンハイドレート試料(メタンハイドレートと分解後の氷の混合物)から取り出す手法の開発を行った。内部観察可能なガラス製とステンレス製の高压容器をそれぞれ設計・作製した。試料や容器の温度や圧力の制御のほか、加圧ガスの冷却や流量調節を行うことで、粒界や表面の氷を融解させ、メタンハイドレートのみを取り出すことを可能にした。

研究成果の概要(英文)：We developed two different high-pressure vessels (one is glass tube and the other is stainless) to extract methane hydrate crystals from naturally obtained "methane hydrate samples" which composed of methane hydrate and ice. In both vessels, we can observe the inside to confirm whether methane hydrate crystals remain in the vessel or dissolve into gas and water. By controlling temperature and pressure of the sample and the vessels and using cooled and flow-controlled pressure gas, we confirm that ice on and between methane hydrate crystals can be melted out and only methane hydrate crystals remain in the vessel.

研究分野：地球惑星物質学

キーワード：メタンハイドレート 非在来型天然ガス

### 1. 研究開始当初の背景

天然ガスハイドレートとは、水分子が天然ガスを包接した物質で「燃える氷」ともいわれている(主成分がメタンであるためメタンハイドレートともいう)。日本近海の海底下に存在し、日本固有の天然資源として注目を集めている。東部南海トラフだけでも、原始資源量は約 40 tcf (約 1.1 兆 m<sup>3</sup>) 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。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、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 <sup>129</sup>I を用いたメタンハイドレートの年代推定法を提案しているが、南海トラフでは堆積物の年代よりも古い年代が出るなど、その生成史を明らかにできていない。

研究代表者らは、堆積物に含まれる天然放射性同位元素からの自然放射線をメタンハイドレートが受けることに着目し、研究を進めてきた。これまでの実験から、放射線を受けたメタンハイドレートでは、メタノール (CH<sub>3</sub>OH) やホルムアルデヒド (HCHO) が主な生成物となることが明らかとなった。こうして生成された有機化合物は時間とともにメタンハイドレートに蓄積されることが想定されることから、放射線により誘起される有機化合物の濃度(量)がメタンハイドレートの生成年代の指標になりうるという年代推定法を提案した。「水中の極微量メタノールの定量的な検出法の確立」が大きな課題となったが、平成 21~23 年の研究から「ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) を用いたパージ&トラップ法」を用いると最も高感度に計測できることがわかり、約 10 ppbw の水中のメタノールの検出に成功している。

平成 22 年以降、日本海ガスハイドレート調査に参加し、ピストンコアによるメタンハイドレート採取を試みてきた。しかし、メタンハイドレートは海底からの回収時に海水に暖められて分解しており、回収した試料の大部分は分解時の潜熱により凍った氷とメタンガスであることが明らかとなった。年代推定に必要な「周辺の水を含まない未分解のメタンハイドレート」は既存の高圧保持コアリングシステムにより採取可能であるが、多額の費用を要する。表層型メタンハイドレートは ROV (遠隔操作無人探査機) により採取可能であることから、簡易型の高圧保持試料回収容器を作製することで一連の研究を遂行できると考えた。

### 2. 研究の目的

表層型メタンハイドレートの生成・分解を考慮した資源量評価法を考案するため、生成

年代直接評価法を世界で初めて確立し、その生成史を明らかにすることを最終目標とし、その実現に向けた研究課題を「未分解のままメタンハイドレートを回収できる高圧保持試料回収容器の設計・作製」と当初設定していたが、実際に設計を詰めていくと ROV の運用がむずかしいことがわかった。そこで、研究課題の目的を、「従来の方法(例えばピストンコアラ)で採取したメタンハイドレート試料(メタンハイドレートと分解後の氷の混合物)を対象とし、そこから未分解のメタンハイドレートだけを選択的に取り出す手法の開発」に変更し、研究を遂行した。

### 3. 研究の方法

本研究では、未分解のメタンハイドレート回収の実現性を考慮し、研究対象を海底面に露出している「表層型メタンハイドレート」に絞った。

液体窒素で冷却したメタンハイドレート試料を後述する高圧容器に入れ、窒素ガスで加圧後、温度を 0 付近に保つことで、メタンハイドレートの周りの氷を融解させ、メタンハイドレートのみを取り出す、という手順で研究を行った。メタンハイドレートと氷からなる模擬試料を実験室で合成し、実験に用いた。

まず、内部観察できるガラス製の高圧容器を用いた観察システムを構築し、上の手順で未分解のメタンハイドレートを分解させずに容器内に残せるかについて検討を行った。

その後、大きい試料でも未分解のメタンハイドレートを採取できるシステムを構築するため、ステンレス製の高圧容器を新たに設計した。内部観察可能なゲージポートを設置し、ボアスコープにより内部観察できるようにした。加圧ガスの流量調節にはマスフローコントローラーを使用し、容器へ導入する直前の高圧ガス配管を液体窒素に浸すことにより、低温のガスで加圧することができるように設計した。

### 4. 研究成果

ガラス製高圧容器を用いた実験の結果、容器内部の温度・圧力条件の調整をうまくすると、未分解のメタンハイドレートを分解させず、周りの氷のみを融解できることを目視で確認することができた。ただ、ガラス製高圧容器は上部の口径が小さく、通常ピストンコアラなどで採取する状態の良いメタンハイドレート試料を入れるのが難しく、また、分離後のメタンハイドレートを容器から取り出すことも容易ではないため、別途ステンレス製の高圧容器を作製することになった。

新たに設計したステンレス製の高圧容器(図 1)を用い、上の手順でメタンハイドレート模擬試料を容器内部に置き、メタンハイドレート模擬試料の様子を観察した。平衡圧以下では激しく発泡しながら分解する様子がみられた。また、平衡圧以上の設定でも、

加圧過程において容器内部の温度が上昇し、氷だけでなくメタンハイドレートも分解してしまうことがあった。また、試料のサイズによっては窒素ガスの導入時にメタンハイドレート試料が昇華するという問題もみられた。



図1．ステンレス製の高压容器．中央上部から試料内へステンレス管がのびており、そこにボアスコープをいれることで試料を観察できるように設計した。

これらへの対策として、大きめのメタンハイドレート試料を使用するほか、容器へ導入する直前に液体窒素を用いて加圧ガスを冷却する、加圧ガスのフロー量を調整する、分解実験前の容器の冷却温度を調節することを行った。その結果、表面のみ昇華するため試料を容器内に残すことができ、高压容器に導入するガスの温度は低くなり分解が抑制された。また、加圧ガスのフロー量を大きくすると、メタンハイドレートの分解なしに高压容器内をメタンハイドレートの安定な高压低温条件にすることが可能となることがわかった。また、装置の事前冷却温度を4以下にしておく、加圧過程でメタンハイドレートの分解を抑制できることがわかった。これらの実験条件のもとで、メタンハイドレート試料と氷試料を同時に高压容器に入れ、3時間その場観察したところ、時間経過とともに氷は溶けしまいが、メタンハイドレートは溶けきることなく容器内に残ることが観察された。また、メタンハイドレート試料の粒界などにある氷も溶け出すことが観察され、当初計画していたメタンハイドレートと氷がともに含まれる試料からメタンハイドレートのみ取り出すことが可能であることを明らかにした。

近年の海洋調査から「表層型メタンハイドレートは塊状から板状、粒状と存在様式が多

様」であることがわかった。天然放射性同位元素は主に堆積物や炭酸塩に含まれることから、自然放射線量はメタンハイドレート（特に塊状のもの）の表面と内部で大きく異なることが想定され、平均的な放射線量ではなく採取試料位置における放射線量の評価が生成年代の推定に必要となる。放射線環境場の推定の研究をすすめ、最終目標である表層型メタンハイドレートの生成年代直接評価法を世界で初めて確立し、その生成史を明らかにしていきたいと考えている。

#### 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4件)

佐藤幹夫, 長久保定雄, 内田努, 谷篤史.  
メタンハイドレートII: メタンハイドレートの成因と探査及び資源量. 日本エネルギー学会誌, 査読無, 95, 2016, 572-585

Katsunori Yanagawa, Atsushi Tani, Naoya Yamamoto, Akihiro Hachikubo, Akihiro Kano, Ryo Matsumoto, Yohey Suzuki. Biogeochemical cycle of methanol in anoxic deep-sea sediments. *Microbes and Environments*, 査読有, 31, 2016, 190-193  
10.1264/j sme2.ME15204

Atsushi Tani, Satoshi Koyama, Yusuke Urabe, Kenji Takato, Takeshi Sugahara, and Kazunari Ohgaki. Blue-colored tert-butylamine clathrate hydrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 査読有, 118, 2014, 13409-13413  
10.1021/jp505339a

Motoi Oshima, Kazuma Kitamura, Atsushi Tani, Takeshi Sugahara, and Kazunari Ohgaki. Synergistic formation of carboxyl and methyl radicals in CO<sub>2</sub> + methane mixed gas hydrates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 査読有, 118, 2014, 13435-13439  
10.1021/jp506264k

〔学会発表〕(計16件)

岡本和斗, 谷篤史. 海洋調査において採取された氷様物質からメタンハイドレートを選別する手法の開発. 第33回ESR応用計測研究会, 2017/3/2, 祝戸荘

谷篤史, 山田恭平, 戸丸仁, 大井剛志, 松本良. 表層メタンハイドレートに含まれるメタノールからみたメタンハイドレート生成年代推定の試み. 日本地球惑星

科学連合 2016 年大会, 2016/5/23, 幕張メッセ

柳川勝紀, 谷篤史, 山本直弥, 八久保晶弘, 狩野彰宏, 松本良, 鈴木庸平. 日本海東縁深海堆積物中におけるメタノールの生物地球化学的物質循環. 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 2016/5/22, 幕張メッセ

Atsushi Tani. Development of formation age estimation of natural gas hydrate using radiation-formed methanol and formaldehyde. Biomarkers and molecular isotopes: International workshop of organic geochemistry, 2016/7/4, Osaka, JAPAN

Ryusuke Nishitani, Atsushi Tani, Sho Sasaki. Partition of ammonium ion between water and clathrate hydrate in a subsurface ocean of icy bodies. 47th Lunar and Planetary Science Conference, 2016/3/24, The Woodlands, USA

坂之上聖史, 谷篤史. メタンハイドレート分解過程の高圧下その場観察のための装置開発. 第 32 回 ESR 応用計測研究会, 2016/3/5, しいのき迎賓館

Yutaro Yamaguchi, Atsushi Tani. Pale blue coloration in water and ethylenediamine mixed icy solid. International Symposium on Present and Future of Material Sciences, 2015/11/18, Osaka University, JAPAN

Ryusuke Nishitani, Atsushi Tani, Sho Sasaki. Partition of ammonium ion between water and clathrate in formation of tetrahydrofuran hydrate. International Symposium on Present and Future of Material Sciences, 2015/11/18, Osaka University, JAPAN

Atsushi Tani, Keisuke Kurumi, Masafumi Sakanoue, Akihiro Hiruta, Ryo Matsumoto. Raman Imaging of Shallow Gas Hydrates using RAMANview. International Symposium on Present and Future of Material Sciences, 2015/11/18, Osaka University, JAPAN

西谷隆介, 谷篤史, 佐々木晶. 氷天体の内部海におけるクラスレートハイドレート形成によるアンモニウムイオン濃度へ

の影響. 日本惑星科学会 2015 年 秋季講演会, 2015/10/16, 東京工業大学

Danilo Yoshio Yatabe Franco, Kazuma Kitamura, Motoi Oshima, Takeshi Sugahara, Atsushi Tani. Mechanism of synergistic methyl radical formation in  $\text{CH}_4+\text{CO}_2$  mixed gas hydrates systems. 19th Symposium on Thermophysical Properties, 2015/6/24, University of Colorado, USA

山田恭平, 谷篤史, 戸丸仁, 松本良. 日本海東縁と隠岐周辺海域の海底堆積物から採取した間隙水中のメタノールの分布. 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 2015/5/28, 幕張メッセ

谷篤史, 来見圭祐, 蛭田明宏, 松本良. ピストンコアで採取した表層メタンハイドレート断面のラマン分光イメージング. 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 2015/5/28, 幕張メッセ

谷篤史, 神山啓, 卜部祐輔, 高戸健次, 菅原武, 大垣一成. 放射線により青く色づくクラスレートハイドレート. 第 31 回 ESR 応用計測研究会, 2015/3/1, 山形大学

北村一磨, Yatabe Franco Danilo Yoshio, 谷篤史, 菅原武. 紫外線照射によりメタンハイドレート内に誘起されたラジカルの反応挙動.  $\text{H}_2\text{O}$  を科学する・2014, 2015/1/13, 北海道大学

谷篤史, 神山啓, 卜部祐輔, 高戸健次, 菅原武, 大垣一成. 放射線で青くなるハイドレートの特徴. 第 6 回メタンハイドレート総合シンポジウム, 2014/12/4, 産総研臨海副都心センター

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://tanilab.net/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

谷 篤史 (TANI, Atsushi)

神戸大学・大学院人間発達環境学研究所・准教授

研究者番号: 10335333