

令和 2 年 6 月 26 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06983

研究課題名（和文）局所的な自然放射線環境の復元に基づく表層型メタンハイドレート生成史の解明

研究課題名（英文）Simulation of natural radiation environments on shallow gas hydrates for investigation of the history

研究代表者

谷 篤史（Tani, Atsushi）

神戸大学・人間発達環境学研究科・准教授

研究者番号：10335333

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：天然ガスハイドレートの成長モデルを仮定し、試料内部の被曝線量を評価するプログラムを開発した。天然のメタンハイドレートは、その周囲にある堆積物から自然放射線を受ける。自然放射線によって試料を透過できる距離に大きな違いがあるため、生成してから採取されるまでに受けた総被曝線量は試料の位置や成長モデルによって大きく変わること、成長初期、中期、後期の少なくとも3点を選び年代推定を行うことで、天然ガスハイドレートの成長モデルの推定が可能になることを明らかにした。また、天然ガスハイドレート試料から年代推定に用いることのできる試料破片を採取する装置の開発を継続し、取りだした試料の評価法についても改善を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自然放射線環境からの被曝線量シミュレーションから、未分解で結晶性の良いメタンハイドレート試料を成長方向に複数個に分割して分析を進めることで、メタンハイドレートの成長モデルを制約することができることを示した。メタンハイドレートの生成史を考慮することで、時間とともにメタンハイドレートが変化することを考慮した資源量評価への道筋をつけることができた。

研究成果の概要（英文）：A simulation program, assuming the growth model of natural gas hydrate, was developed to evaluate the radiation dose inside the sample, based on a large different penetration depth from the surface of the sample in natural radiation like alpha, beta, and gamma rays. We clarified two points; (1) the total radiation dose was greatly depending on the position of the sample and the growth model and (2) the growth model of natural gas hydrate could be discussed by selecting at least three points for age estimation. In addition, we developed a device for collecting sample fragments from natural gas hydrate samples for age estimation, and improved the evaluation method for the fragments.

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 放射線 被曝線量 シミュレーション

## 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  $m^3$ ) 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[1]。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。

これまで、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。放射線を受けたメタンハイドレートでは、メタノール ( $CH_3OH$ ) やホルムアルデヒド ( $HCHO$ ) が主に生成し、時間とともにメタンハイドレートに蓄積されると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[2]。「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、「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た。また、海洋調査で採取した試料の大部分は回収過程で氷とガスに分解していたが、高压容器内で温度圧力を調整することにより「採取試料に残存する未分解のメタンハイドレートのみを分取」することが可能となった。

しかし、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ている。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須であることから、本研究課題である「局所的な自然放射線環境の復元に基づく表層型メタンハイドレート生成史の解明」を提案するに至った。

## 2. 研究の目的

確実に実験を遂行することができる「未分解で結晶性の良いメタンハイドレート」の分取法とその条件を見出すこと、局所的な自然放射線量を評価する 3 次元モデルを構築することにより信頼性の高い生成年代推定法を構築することの二つを主な研究目的とした。また、放射線照射により生成するラジカル種の挙動とラジカル反応について調べることにより、自然放射線をうけたガスハイドレートにおける素過程について解明することも目的とした。

## 3. 研究の方法

未分解メタンハイドレートを分取していく上で、前年度開発した小型压力容器による分取作業をすすめたほか、別途開発した大型の压力容器を用いた分取作業も実施した。低温で保管している試料をあらかじめ冷却した压力容器に入れて密閉した後、加圧・昇温させることで、試料に含まれる氷(海水を含む)を取り除き、容器内に残ったメタンハイドレートを回収する作業を行った。回収できる試料の量や大きさを調べ、できるだけ状態のよい試料を分取できる条件を探った。

自然放射線により試料内部に生成するメタノールやホルムアルデヒドの量はその試料位置での総被曝線量におよそ比例していると予想される。そこで、メタンハイドレートの生成モデルを仮定し、成長とともに周囲の堆積物から受ける放射線量をシミュレーションにより評価し、試料の各位置における総被曝線量がメタンハイドレートの成長モデルとどのような関係になるかについて調べた。

また、人為的な  $\gamma$  線照射後のガスハイドレート試料を電子スピン共鳴(ESR)測定することで、放射線をうけた試料において生成するラジカル種の安定性と試料内で起こるラジカル反応の素過程について調べた。

## 4. 研究成果

### (1) 小型压力容器を用いた試料分取実験

前年度に研究室で開発した小型压力容器を用いて未分解のメタンハイドレートを分取する実験を進めたところ、容器に入れた試料が全て融解してしまうことが複数回確認された。貴重な天然のメタンハイドレート試料から未分解のメタンハイドレートを確実に採取するため、小型压力容器を用いた分取法の実験手順の最適化を行った。高压容器下部を氷水にて冷却後、液体窒素で冷却した「分解水を含むメタンハイドレート試料」を入れ、容器を密閉し、窒素ガスを導入することで  $0^\circ C$ 、数十気圧となるように調整したところ、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があったが、窒素ガスのフロー量の調整と容器に入れるメタンハイドレート試料サイズを選択することで、未分解のメタンハイドレートを確実に残すことが可能となった。また、実験に用いるメタンハイドレート試料に含まれる未分解のメタンハイドレートの割合も、分取がうまくできるかという結果に影響することがわかった。

分取作業をすすめたところ、これまでに採取したフレーク状や粒状の試料(大きさが 10-20 mm

より小さい試料)においては,メタンハイドレートの分解が進んでしまっていることが明らかとなった。年代推定に用いる試料として想定している大きさ(5mm程度以上)の未分解のメタンハイドレート試料を得るには,より大きな試料から分取する必要があることがわかった。

#### (2) 大型圧力容器を用いた試料分取実験

(1)の結果をふまえ,より大きな試料(大きさが数cm以上)を高圧下で保持し,未分解のメタンハイドレートを回収することを実現するため,別途開発していた「氷衛星内部海再現装置」を用いた分取実験を進めることにした。当該装置を本研究に用いるための改良として,高さ方向の小さい円筒容器を準備し,分取実験を進めた。本装置はアクリル容器を使用しているため液体窒素に浸すなどの作業はできないが,装置全体を-20℃まで下げても問題ないことを確認した。本装置と冷凍庫を用いることで,状態のよいガスハイドレート試料をより大きい試料から分取することができるようになった。

#### (3) 顕微ラマン分光法を用いた未分解メタンハイドレートの評価

(1)と(2)の二つの圧力容器を用いた実験で分取されたメタンハイドレート試料の状態を評価するため,既設の顕微ラマン分光装置を用いた測定をすすめていたが,メタン由来のラマン散乱光の波数分解能が低く,メタンハイドレートの大小二種類のカゴに入っているメタンの信号を判別することが難しかった。そこで,より細かい回折格子を新たに導入することで波数分解能を改善したところ,メタン由来のラマン散乱光をより適切に捕えることができるようになり,メタンハイドレートの結晶性の良さの評価を行えるようになった。(1)や(2)において分取後の試料の評価にも反映することができた。

#### (4) 局所的な自然放射線環境を考慮した総被曝線量シミュレーション

天然のメタンハイドレートの周囲にある堆積物に含まれるウラン系列,トリウム系列,<sup>40</sup>Kの量を仮定し,そこから放出される $\alpha$ 線, $\beta$ 線, $\gamma$ 線によるメタンハイドレートへの被曝量をシミュレーションにより求めるプログラムを開発した。メタンハイドレートの成長について,初期に急成長してその後は成長しない,現在までゆっくりと成長している,初期にはあまり成長しないがその後に大きく成長するという三つのモデルを典型例とし,プログラムに組み込んだ。計測対象となるメタンハイドレート試料の成長方向に対し,総被曝線量が成長モデルや試料位置によって大きく変わることを,成長の初期,中期,後期の少なくとも3点を選び年代推定を行うことで,天然ガスハイドレートの成長モデルの推定が可能になることを明らかにした。なお,計測試料の成長とともに自然放射線からの被曝線量が変化することを考慮したシミュレーションは,一般的なルミネッセンス年代測定や電子スピン共鳴年代測定においても広く用いることができると期待される。

#### (5) ESR法を用いたラジカル種の挙動の観察

炭化水素のガスハイドレートを中心に,これまで内部に生成するラジカル種の観察と挙動について研究を行ってきたが,メタンハイドレートとよく似た物質としてシリカクラスレートやセミクラスレートハイドレートにおける放射線照射後のラジカル種の観察とその挙動について調べたところ,ガスハイドレートとは異なる水素原子移動反応が見られた。また,一部のラジカル種は分解温度以下で減少しており,何らかのラジカル反応により固体内で消失することがわかった。素過程についての検討は現在もすすめており,包接化合物の骨格をなす水分子とシリカの違いなどから,ラジカル種の挙動やラジカル反応の素過程について引き続き知見を深めたいと考えている。

[1] T. Fujii, et al. (2008) Proc. 2008 Offshore Technology Conf. OTC19310.

[2] A. Tani, et al. (2008) Proc. 6th ICGH, #5708; A. Tani, et al. (2011) Proc. 7th ICHG, #364; 谷 (2013) 月刊地球号外, 62, 93-98.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shimada Jin, Shimada Masami, Sugahara Takeshi, Tsunashima Katsuhiko, Tani Atsushi, Tsuchida Yusuke, Matsumiya Masahiko	4. 巻 63
2. 論文標題 Phase Equilibrium Relations of Semiclathrate Hydrates Based on Tetra-n-butylphosphonium Formate, Acetate, and Lactate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 3615 ~ 3620
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jced.8b00481	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ijiri Akira et al.	4. 巻 4
2. 論文標題 Deep-biosphere methane production stimulated by geofluids in the Nankai accretionary complex	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eaao4631
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.aao4631	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tsukamoto Sumiko, Takeuchi Taro, Tani Atsushi, Miyairi Yosuke, Yokoyama Yusuke	4. 巻 3
2. 論文標題 ESR and Radiocarbon Dating of Gut Strings from Early Plucked Instruments	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Methods and Protocols	6. 最初と最後の頁 13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/mps3010013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 谷 篤史, 須山 充, 西谷 隆介
2. 発表標題 氷衛星における氷地殻底部環境を模擬したガスハイドレート生成観察装置の開発
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2018年大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasuhiro Miwa, Tomoki Nagahama, Harumi Sato, Kei Takeya, Atsushi Tani
2. 発表標題 Observation of THz-Raman Spectrum in Tetrabutylammonium Bromide Hydrate
3. 学会等名 International Conference on Advancing Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 須山 充, 三輪 泰大, 谷 篤史
2. 発表標題 TBAB26水和物から変化したTBAB/ハイドレートの考察
3. 学会等名 第27回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasuhiro Miwa, Tomoki Nagahama, Harumi Sato, Kei Takeya, Atsushi Tani
2. 発表標題 THz-Raman Spectral Study on Tetrabutylammonium Bromide Hydrate
3. 学会等名 26th International Conference on Raman Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasuhiro Miwa, Tomoki Nagahama, Harumi Sato, Kei Takeya, Atsushi Tani
2. 発表標題 THz-TDS Study On Tetrabutylammonium Bromide Hydrate
3. 学会等名 43rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三輪 泰大, 谷 篤史
2. 発表標題 線照射TBAB/ハイドレートのESR測定
3. 学会等名 第35回ESR応用計測研究会/2018年度ルミネッセンス年代測定研究会/第43回フィッション・トラック研究会 合同研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasuhiro Miwa, Tomoki Nagahama, Keisuke Matsumura, Harumi Sato, Kei Takeya, Atsushi Tani
2. 発表標題 Study of tetrabutylammonium bromide hydrate by two spectroscopies in THz region
3. 学会等名 3rd Aquaphotomics International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西谷 隆介, 谷 篤史, 佐々木 晶
2. 発表標題 THFハイドレートに対するアンモニウムイオンの分配係数
3. 学会等名 第26回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 秋田 雄賀, 須山 充, 谷 篤史
2. 発表標題 TBAB 26H <sub>2</sub> O内で生成する物質の成長過程に対するTBAB水溶液の濃度の影響
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三輪 泰大, 嶋田 仁, 長濱 朋輝, 佐藤 春実, 竹家 啓, 谷 篤史
2. 発表標題 低波数Raman分光法を用いたTBA/TBP bromideハイドレートのゲスト分子相互作用の差異
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 磯谷 舟佑, 横山 優花, 西戸 裕嗣, 谷 篤史
2. 発表標題 千葉石中に見られるラジカル種の熱安定性の評価
3. 学会等名 ESR応用計測研究会・ルミネッセンス年代測定研究会・フィッシュントラック研究会 2019年度合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横山 優花, 磯谷 舟佑, 西戸 裕嗣, 谷 篤史
2. 発表標題 線を照射した千葉石の測定温度によるESRスペクトルの変化
3. 学会等名 ESR応用計測研究会・ルミネッセンス年代測定研究会・フィッシュントラック研究会 2019年度合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須山 充, 秋田 雄賀, 谷 篤史
2. 発表標題 TBABセミクラスレートハイドレート26水和物における固相転移の分光観察
3. 学会等名 H2Oを科学する2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

TaniLab  
<http://tanilab.net>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----