

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540498

研究課題名（和文）自然環境下における海底メタンハイドレートの成長融解速度に関する実験的研究

研究課題名（英文）Experimental studies on formation and dissociation of methane hydrates under ocean floor

研究代表者

長島 和茂（NAGASHIMA KAZUSHIGE）

明治大学・理工学部・准教授

研究者番号：70339571

研究成果の概要（和文）：

海底メタンハイドレートが堆積物中に形成するすべてのパターン（形状）を THF 水溶液とガラスビーズを用いたモデル実験により再現することに成功した。この結果、結晶成長速度と異なる粒径の混合比を変数として、形のダイアグラムにまとめ上げるとともに、パターン形成の定性モデルを提案した。さらには、ゲスト分子の拡散律速の影響を低濃度 THF 水溶液を用いた実験と、THF と水の二相境界面における実験により明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

All patterns of natural gas hydrates found under marine sediments were first reproduced by model experiments using the mixture of THF water solution and glass beads. The hydrate patterns were found to be classified in a diagram as a function of growth rate of hydrates and the mixing ratio between two diameters of glass beads. Qualitative model of formation mechanism of hydrate patterns were proposed. In addition, the diffusion effects of guest molecules were clarified by the experiments using dilute THF water solution in glass beads and the experiments in THF/water concentration boundary.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学、岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：メタンハイドレート・結晶成長・形態形成・凍上現象

1. 研究開始当初の背景

メタンハイドレートは水分子からなる格子中にメタンをゲスト分子として取り込んだ結晶であり、海底堆積物中に大量に存在している。メタンは温暖化ガスであるため、気候変動との関連において注目されている。こ

のため、海底メタンハイドレートは温暖化ガスの巨大な貯蔵媒体として、その生成過程を理解することは重要である。ところが、自然環境下の極めて長い時間スケールにおける、海底メタンハイドレートの形成過程の結晶成長学的なダイナミクスはよく分かってい

ない。

これまで、メタンハイドレートの成長実験が盛んに行なわれてきた。ところが、海底から回収したコア中に見られる層状、塊状、粒状など形態を再現できずにいる[1, 2]。この原因は、メタンは水への溶解度が低いので、成長するハイドレートへのメタンの拡散が成長を大きく律速してしまい、室内実験の時間スケールでは観察可能なサイズまでハイドレートが成長するには至らないためと考えている。この困難を打開するために、研究代表者は THF (テトラヒドロフラン) ハイドレートによるモデル実験が有効と考えて、以下の研究を行った。

THF は水と任意の組成で混合できるため、THF ハイドレートと同じ組成の溶液 (19 重量%) を用いれば、ゲスト分子の拡散が成長を律速しない状況を実現できる[3, 4]。さらに、一方向凝固法という手法を用いることで、任意の一定速度で成長を制御できる[3, 4]。また、堆積物粒子の複雑性を排除するために、粒径が均一なガラスビーズを堆積物の代わりに用いるという工夫をしてモデル実験を行なった。この結果、層状ハイドレートの成長に世界でも初めて成功し、層の厚さが成長速度とベキ法則をなすという重要な事実を明らかにした[5]。

ところが、依然として塊状や粒状は形成しておらず、生成のメカニズムについても解明されていない。さらには、ゲスト分子の拡散律速の影響についても、モデル系に考慮されていないので理解されていない。このように、海底メタンハイドレートの注目度や重要性の高さに反して、依然として多くの未解明の謎が残されている。

【参考文献】

- [1] E.D. Sloan, Jr., *Clathrate hydrates of natural gases*, 2nd ed., Marcel Dekker Inc. New York, 1998.
- [2] R. D. Malone, *Gas Hydrate Topical Report*, DOE/METC/SP-218, U.S. Dept. of Energy, April (1985).
- [3] K. Nagashima (+以下 3 名), *Fluid Phase Equilibria*, 214(2003)11-24.
- [4] K. Nagashima (+以下 3 名), *J. Physical Chemistry B*, 109(2005)10147-10153.
- [5] K. Nagashima (+以下 3 名), *J. Physical Chemistry B*, 112(2008)9876-9882.

2. 研究の目的

本研究は、以下の三つの課題の解決を目的とした。

(1) 「多様なハイドレートパターンの形成機構の解明」

本研究は、前述のガラスパウダー中での THF ハイドレートの成長実験を発展させたものである。前述の実験では粒径 $2\mu\text{m}$ のビーズもしくは、粒径 $50\mu\text{m}$ のビーズを用い、それぞれ層状と分散状を形成した。そこで、これらのビーズを混合したときに、ハイドレートのパターンがどのように影響を受けるのか (粒径効果)、さらには、この効果により多様なハイドレートパターンを形成することを目的とし、その結果を踏まえて多様なパターンの形成機構の解明を目指す。

さらには、結晶組成より低濃度の THF 水溶液を用いることで、成長界面へのゲスト分子の拡散律速性をモデル実験に取り入れて、その影響を明らかにすることを目的とする。

(2) 「成長する THF ハイドレートと孤立粒子の相互作用」

ハイドレートが堆積物中で形成するとき堆積物粒子の間隙サイズよりも大きなパターン (ピュアなハイドレート領域) を形成する。このため、成長界面が異物である土粒子 (本研究ではガラスビーズ) を成長方向へと押す (排除) 機構を理解する必要がある。そこで本研究は、液相中に孤立した一粒のビーズが成長界面とどのような相互作用をするか、つまり、ビーズを排除するのか、成長するハイドレート内へ取り込むかを実験的に観察して、その排除機構の解明を目指す。

(3) 「ゲスト・ホスト二相境界面でのハイドレート生成実験」

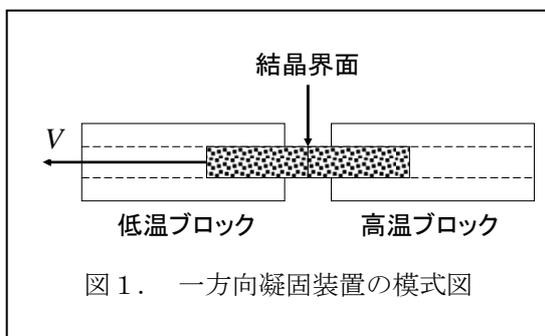
上記の研究は、メタンガスが水に溶存した状況下でのハイドレートの生成過程のモデル実験であるが、本研究はメタンガスが水中にバブルとして存在する状況におけるゲスト・ホスト境界面でのハイドレートの生成過程の解明を目指す実験的研究である。ゲスト分子にはメタンの代わりに THF を用いて、THF と水の濃度境界層において相互の拡散が起こる状況でのハイドレート生成実験を行い、その生成機構の解明を目指す。

3. 研究の方法

(1) 本研究で使用したガラスビーズは、粒径が均一で球形なものであり、シリカマイクロビード (触媒化成工業) と高精度ユニビーズ (ユニオン社) である[5]。サンプルは、ガラスビーズと THF 水溶液 (結晶組成の THF

−17H₂O 溶液) を混合したものである。ただし、拡散律速の実験には、結晶組成よりも低濃度の THF 水溶液を用いた。成長セルは、二枚の長方形のガラス板の間に 0.5mm のスペーサーを挿入した薄層セルである。

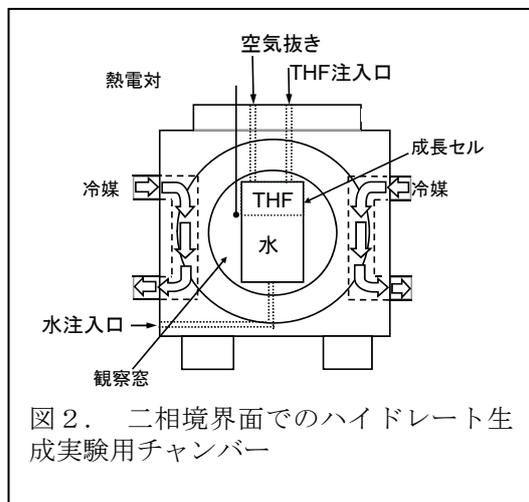
図 1 は、本研究で使用する一方向凝固装置の模式図である。融点より低温と高温の二つの恒温ブロックからなる。それぞれの温度は、



サーモモジュールにより一定温度に制御する。成長セルを二つのブロックに橋渡しするようにセットすると、低温側にハイドレートが生成する。次に、セルを低温側へ一定速度 V で移動する。このときに、成長界面は二つのブロック間にとどまるので、結果としてセルの移動速度 V でハイドレートの成長速度を一定に制御できる [3-5]。

セルは X 軸ステージに接続されており、パルスモーター制御することで、移動速度を $0.4\mu\text{m/s}$ 以上の一定値で制御できる。また、コントローラーの改良により $0.04\mu\text{m/s}$ の低速実験も実現した。ハイドレートパターンの観察には、高解像度のデジタルマイクロスコープを用い、PC 上で形態やサイズを解析する。

(2) サンプル試料として、10g の THF−17H₂O 水溶液に対して、0.001g のガラスパウダー (粒径 $R = 2\sim 50\mu\text{m}$) を混ぜ合わせたものを使用した。この混合量では、溶液中のビーズ



は互いに分散状態にあり、孤立して存在する。サンプルをセルに入れ、上述の一方向凝固装置で THF ハイドレートを一定速度 V で成長させた。このときに、各ガラスビーズの粒径と排除・取り込みの挙動をデジタルマイクロスコープで観察し、解析した。

(3) 使用した実験装置の模式図を図 2 に示す。まず、恒温チャンバーにより温度を一定値 T に制御された薄層ガラスセル内の下方に水を注入した後、水より比重の小さい THF をゆっくりと水面へと注入する。そうすると、水と THF の濃度境界層が水平に現れる。そのまま放置すると、水と THF は互いに拡散しあい最終的には完全に混合して均一な濃度の THF 水溶液となってしまう。そこで、ゲスト・ホストの境界面での生成過程のモデル実験を行うために、2 液の濃度境界層の形成後、ただちに冷却した針で刺激して強制的に核形成を起こした。その後の時間変化の過程をデジタルマイクロスコープにより観察し、PC 上で画像解析した。

4. 研究成果

(1) 粒径 $2\mu\text{m}$ と $50\mu\text{m}$ の混合ビーズ中での実験の結果、多様なハイドレートパターンをすべて再現することに成功した。これにより、海底メタンハイドレートの多様なパターン形成は、堆積物の粒径の分布が重要な役割を果たしていることを示唆する結果を示した。

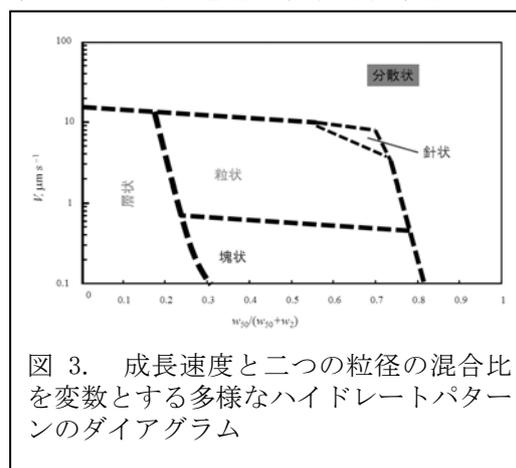


図 3 は、形成した多様なハイドレート形状を実験条件により分類した形のダイアグラムである。横軸は 2 つの粒径のビーズの混合比 $W_{50} / (W_2 + W_{50})$ を表し、横軸の右方向は $50\mu\text{m}$ ビーズの混合比が増加する方向である。縦軸はセルの移動速度 V を表し、バルクの成長速度に対応する。

研究代表者による先行研究 (*J. Phys Chem B*, 2008) の結果 ($W_{50} / (W_2 + W_{50}) = 0$) と本実験結果より、ダイアグラムの左側 ($2\mu\text{m}$ ビーズリ

ッチ)の領域では層状を形成することがわかった。ただし、速度 V が大きいと分散状となる。また、 $50\mu\text{m}$ ビーズの混合比が大きい場合も分散状となった(ダイアグラム右側)。また、中間の混合比では、粒状が形成し、 V が大きいと分散状、 V が小さいと塊状となることが明らかとなった。また、混合比=0.7 の $V=7.0\mu\text{m/s}$ 程度の狭い範囲では、針状となる。このように、本研究は、既存の海底メタンハイドレートの形状をすべて再現して、混合比と成長速度 V を変数として形のダイアグラムに分類することに成功した。さらに氷の霜柱の形成理論と結晶成長の形態形成理論を応用して、それぞれのパターンの形成過程の定性モデルを提案した。

次に、粒状や塊状という不定形の定量的評価法は確立していないので、画像処理・解析法を以下のとおり確立した。画像を二値化し、ノイズ(極めて小さな光の点)除去した。その後、画像の特徴の支配要因である大きな結晶領域を抽出するために、全面積の90%まで採用する方法で大きな結晶領域を抽出した。そして、ハイドレートの凍上量、ハイドレートの平均面積や粒子数等を定量化し、成長速度依存性を示した。この結果、凍上量や平均面積の解析値のオーダーレベルが明確に3領域に分かれ、低速成長の塊状構造、中速の粒状、高速の分散状を定量的な方法で分類することに成功した。これは見た目の判断に依存しない点で優れており、他のモデル系や試掘の結果との比較に生かされるものと期待できる。さらに、実験的に形態を定量的に特徴付けたことで、今後、理論研究の進展を促すと期待する。

さらに、低濃度 THF 水溶液を用いてゲスト分子の拡散律速性の影響を評価する実験を行った。粒径 $2\mu\text{m}$ ビーズを用いると層状の構造を形成するが、このとき THF 濃度を低くすると、層構造の幅が狭くなることを実験的に示した。これは成長界面における THF 濃度のさらなる低下により成長が抑制(ゲスト分子の拡散律速)された影響と考えられる。一方、層の間隔は THF 濃度によらず変わらなかった。このことから、層構造の間隔には含水比分布が支配要因であると結論付けた。

このように、モデル系を用いた実験によりハイドレートのパターン形成に関する多くの知見が得られた。今後、理論的な研究の進展とあわせて、海底メタンハイドレートが自然環境化の長い時間スケールで経験してきた環境変化の履歴情報をハイドレート形状から読み出す糸口になる可能性があり、メタンハイドレートの成長の速度論の理解へ向けた大きな前進と考える。

また、以上の研究成果は、国際ジャーナルに1件公表され、さらに1件投稿中である。

(2) THF 水溶液中に孤立するビーズと一定速度で成長するハイドレートとの相互作用を観察した。この結果、 $V=9\mu\text{m/s}$ で成長する界面は、最大で $28\mu\text{m}$ の孤立ビーズを排除(押すこと)可能であった(図4(a))。つまり、排除された最大の粒径 $d_{\text{max}}=28\mu\text{m}$ であり、これよりも粒径の小さなビーズはすべて排除され、これよりも粒径の大きなビーズは成長するハイドレート内に取り込まれた。さらに、 $V=13\mu\text{m/s}$ のときは、最大粒径 $d_{\text{max}}=17\mu\text{m}$ であり(図4(b))、 $V=80\mu\text{m/s}$ のときには、最大粒径 $d_{\text{max}}=3.8\mu\text{m}$ であった(図4(c))。排除された最大の粒径の粒子は、図中に矢印で示されている。このように、THF ハイドレートが粒子を排除する速度に、臨界の成長速度が存在することを示した。さらに、臨界成長速度 V_c は、粒径 R が大きくなると小さくなることが分かった。Pötschke [*J. Crystal Growth*, 94(1989)726]らは、成長する氷結晶と孤立粒子の相互作用の理論を示し、粒子の排除は成長面と粒子の間の自由エネルギーを低下させるために融液がその隙間に流れ込み続けることにより起こると予想し、 $V \propto R^1$ の関係を示した。本研究の実験結果をこの関数でフィッティングすると、ほぼ一致することが分かった。これよりハイドレートにおいても、成長面と粒子の間の融液の流れが粒子排除の原因であり、臨界速度が粒径や成長速度に依存することが多様なハイドレートパターンを形成する一因との結論を導いた。このように、堆積物中でのハイドレートの成長理論の構築における重要な基礎データを取得した。

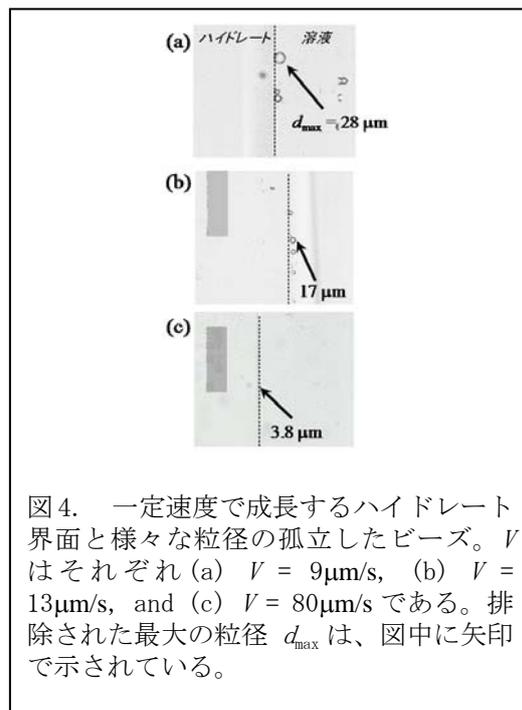


図4. 一定速度で成長するハイドレート界面と様々な粒径の孤立したビーズ。 V はそれぞれ (a) $V=9\mu\text{m/s}$, (b) $V=13\mu\text{m/s}$, and (c) $V=80\mu\text{m/s}$ である。排除された最大の粒径 d_{max} は、図中に矢印で示されている。

(3) ゲスト・ホストの二相境界面におけるハイドレートの生成過程を理解するために、水と THF の 2 液の濃度境界層におけるハイドレートの成長過程を観察した。この結果は、THF-水系においても THF と水の濃度境界層に沿ってハイドレート膜が形成することを示した。そして、成長過程の観察結果を解析し、①過冷却度 ΔT vs 水平成長速度 V 、②過冷却度 ΔT vs 成長膜厚の関係を示した。結果は、①過冷却度の増大とともに成長速度が速くなる傾向、②過冷却度の増大とともに成長膜厚が薄くなる傾向を示した。これは、既存の研究結果と同じ傾向である。さらに本研究は、③成長速度 vs 成長膜厚の関係も示した。結果は、成長速度の増大とともに成長膜厚が薄くなる傾向を示した。この関係は熱拡散モデルの結果と同じ傾向である。この熱拡散モデルは任意の過冷却度 ΔT を与えれば、成長速度と成長膜厚の関係を導くことができる。ところが、それぞれの値を一意に決めることはできない。ハイドレート膜は、水分子とゲスト分子が拡散し合う物質拡散場で成長しているため、ゲスト分子の拡散という未知のファクターを含めた成長モデルの構築が重要である。

さらに、本研究は、THF ハイドレート膜の完成後に、多結晶集団が発生し水相と THF 相で増殖するという新事実を示した (図 5)。図 5 (a) はハイドレート膜を示し、矢印は初期の強制核形成点である。図 5 (b) から (e) へと多結晶集団が、水相と THF 相の両相で増殖して、最終的には両相は多結晶集団で満たされた (図 5 (f))。多結晶集団の発生の開始は、初期の強制核形成点近傍で起こったことから、膜状結晶内の粒界が 2 液の輸送経路として働き、絶え間ない核形成を誘発したことが多結晶集団の発生原因と結論付けた。

次に、多結晶集団が水相を占める面積を測

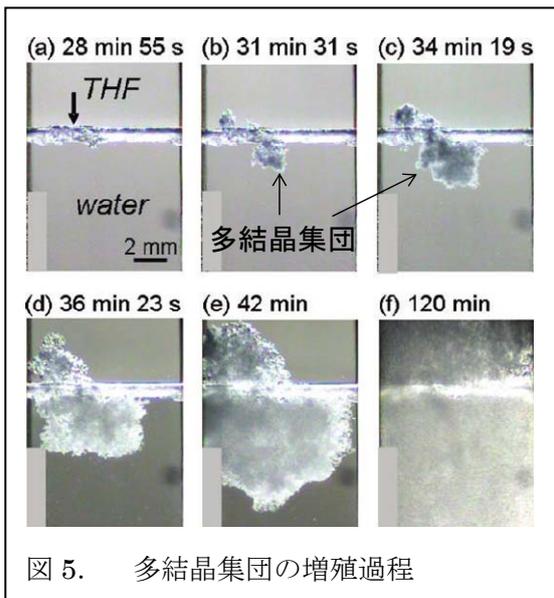


図 5. 多結晶集団の増殖過程

定して、多結晶集団の増殖速度を求めた。多結晶集団の増殖速度は、多結晶集団発生点の膜厚が厚いほど、遅くなることを示した。また、多結晶集団の発生点が多い程、増殖速度が速くなる傾向を示した。さらに多結晶集団の増殖は、バルクの液体を通じた物質拡散時間である膜完成までの時間や膜を通じた物質輸送が始まるまでの時間にも依存していることを示した。

さらに、水相と THF 相の多結晶集団の増殖速度の測定結果を示し、その結果を基に多結晶集団の面積比 (THF 相/水相) と膜を通じた物質輸送について考察した。この結果、多結晶集団の面積比 (THF 相/水相) が一つの実験中は一定に維持される事実が明らかとなった。この結果は、ハイドレート膜を通じた水と THF の輸送速度の比が一定であることを示唆している。

さらに本研究では、光干渉法による THF 濃度場の定量測定を実現した。図 6 は、THF 注入直後の THF 相と水相の濃度境界層における THF 濃度分布をグレースケール表示したものである。THF 相 (画像上部) は THF100wt% であり、水相 (画像下部) は THF 濃度 0wt% である。そして、THF 濃度が、97%から 1.1%へと急激に濃度変化する領域の厚さを濃度境界層の厚さ (図 6 の場合は 1.3mm) と定義して測定した。この結果、初期の濃度境界層の厚さが厚いほど成長膜厚は厚くなる傾向と、初期の濃度境界層の厚さが厚いほど成長速度は遅くなるという傾向を示した。前述の通り、ハイドレート膜の厚さの違いが多結晶集団の増殖速度にも影響を及ぼすことから、初期の濃度境界層の厚さの違いが多結晶集団の増殖速度にまで影響を及ぼすことが明らかとなった。

このように、二相境界面におけるハイドレートの成長過程を物質拡散場の測定結果も併せて議論することを初めて実現し、上記の通り新規な知見が明らかとなった。本研究では堆積物による影響を除外して実験を行っ

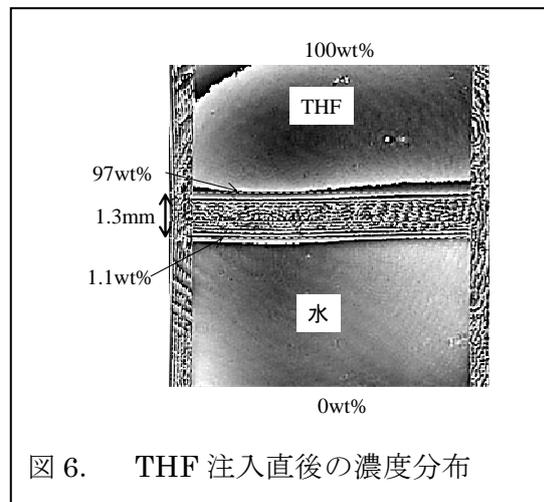


図 6. THF 注入直後の濃度分布

たが、今後、ガラスビーズを含むセル内に、水とTHFの二相境界面を形成した実験により、堆積物中でのガスと水の境界面におけるハイドレート生成のダイナミクスの解明に寄与できると期待する。

上記の研究成果は、国際ジャーナルに1件公表され、さらに現在1件投稿準備中である。

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2件)

① Y. Sabase, K. Nagashima, Growth Mode Transition of Tetrahydrofuran Clathrate Hydrates in the Guest/Host Concentration Boundary Layer, *J. Physical Chemistry B*, Vol. 113, 2009, 15304-15311. DOI: 10.1021/jp905233n, 2009年11月19日, 査読有

② T. Suzuki, M. Muraoka, K. Nagashima, Foreign particle behavior at the growth interface of tetrahydrofuran clathrate hydrates, *J. Crystal Growth*, 査読有、Vol.318, 2011, 131-134. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.11.083, 2011年3月1日, 査読有

[学会発表] (計10件)

① M. Muraoka, H. Tayama, T. Suzuki, K. Nagashima, Behavior of Foreign Particles at a Growth Interface of Tetrahydrofuran clathrate hydrates, International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT-22), 2009.7.29, Odaiba, Tokyo

② K. Nagashima, T. Suzuki, M. Nagamoto & T. Shimizu, Frost Heaving of Clathrate Hydrates in Soil Model, 27th IAS Meeting of Sedimentologists, 2009.9.23, Alghero, Italy

③ M. Muraoka, T. Suzuki & K. Nagashima, Pattern Formation of Tetrahydrofuran clathrate hydrates in soil model, 27th IAS Meeting of Sedimentologists, 2009.9.23, Alghero, Italy

④ T. Suzuki, M. Muraoka, K. Nagashima, Foreign particle behavior at the growth interface of tetrahydrofuran clathrate hydrates, 16th International Conference on Crystal Growth, 2010年8月9日, 国際会議場(北京)

⑤ 村岡道弘、長島和茂、海底メタンハイドレートのパターン形成, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月11日(講演予稿集発行日)、日本化学会第91春季年会(2011)講演予稿集

⑥ 宮田友哉、長島和茂、THFハイドレートのケージ占有率の成長条件依存性、日本化学会第92春季年会、2012年3月26日、慶応大学日吉キャンパス

⑦ 後藤弘旭、村岡道弘、長島和茂、二相境界面におけるTHFハイドレート結晶の成長過程の実験的研究、日本化学会第92春季年会、2012年3月26日、慶応大学日吉キャンパス

⑧ 村岡道弘、長島和茂、コロイド懸濁液中でのハイドレート結晶の自己組織化パターンの形成、日本化学会第92春季年会、2012年3月27日、慶応大学日吉キャンパス

⑨ M. Muraoka, K. Nagashima, Pattern formation of methane hydrate in oceanic sediment, 7th International Conference on Asian Marine Geology, 2011年10月11日, National Institute of Oceanography (CSIR), Goa, India

⑩ 村岡道弘、長島和茂、海底メタンハイドレートのパターン形成, 日本地球惑星科学連合2011年大会、2011年5月22日、幕張メッセ国際会議場

[その他]

ホームページ等

<http://www.isc.meiji.ac.jp/~icephys>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長島 和茂 (KAZUSHIGE NAGASHIMA)

明治大学・理工学部・准教授

研究者番号: 70339571