

## 高温高圧下におけるメタンハイドレートの安定性と分解挙動の解明

門林宏和<sup>1</sup>, 平井寿子<sup>2</sup>, 大藤弘明<sup>1</sup>, 大竹道香<sup>3</sup>, 山本佳孝<sup>3</sup>

<sup>1</sup>愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, <sup>2</sup>立正大学地球環境科学部環境システム学科, <sup>3</sup>産業技術総合研究所

### Stability of methane hydrate under high pressure and high temperature

Hirokazu KADOBAYASHI<sup>1</sup>, Hisako HIRAI<sup>2</sup>, Hiroaki OHFUJI<sup>1</sup>, Michika OHTAKE<sup>3</sup>, Yoshitaka YAMAMOTO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Geodynamics Research Center, Ehime University, <sup>2</sup>Department of Environment Systems, Risssho University,

<sup>3</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

#### Abstract

ガスハイドレートの代表的な物質であるメタンハイドレートは、天王星や海王星、そして土星衛星タイタンなどの氷天体の重要な構成物質と考えられている。しかしながら、これまで現実的な氷天体の内部条件に匹敵する高温高圧下におけるメタンハイドレートの安定性は明らかにされていなかった。そこで本研究では、ダイヤモンドアンビルセルと放射光 X 線回折とを組み合わせた高温高圧実験を行うことにより、メタンハイドレートの高温高圧安定性と分解挙動の解明を試みた。その結果、高圧下におけるメタンハイドレートの分解条件は、高圧氷や固体メタンの融解曲線よりも 200 K 以上も低温側であり、固相 - 固相分解が起きていることが示された。さらに、本研究により得られたメタンハイドレートの分解曲線から、メタンハイドレートの各相は氷天体や近年相次いで発見されている系外惑星（比較的低温な内部温度をもつクールプラネット）の構成物質として存在できることが明らかとなった。

#### 1. ガスハイドレート研究の惑星科学的意義

氷やガス、またそれらからなるガスハイドレートは太陽系の氷惑星・衛星、そして最近相次いで発見されている系外惑星の構成物質と考えられている [1,2]。特に、氷天体内部における二酸化炭素およびメタンハイドレートの存在は、それらの生成条件が土星衛星のタイタンおよびエンケラドスの内部条件と類似していることから支持されている。その中でも、太陽系の衛星の中で唯一、地球と同じ窒素を主成分とする濃厚な大気をもつ土星衛星のタイタン (Fig. 1[3]) には、大気にメタンガスが含まれていることが知られている。そして、このメタンは地球の水と同様に全球規模でタイタン表層を循環していることが探査機の観測などから明らかとなっている。しかしながら、タイタンの大気に含まれるメタンは常に太陽光により分解されることから、メタンガスが大気中に存在するためには、内部に何かしらの供給源が必要となる。メタンハイドレートは、このメタンガスの供給源の有力な候補として考えられており、多くの先行研究によりタイタン内部におけるメタンハイドレート層の存在が示唆されている [e.g. 2, 4]。

さらに、天王星や海王星などの巨大氷惑星では、探査機や分光学的手法、理論計算などから内部構造や構成成分が推定されており [5]、その構成成分から氷マントルにメタンハイドレートが存在する可能性があるが、氷惑星内部条件でこれらの構成成分がどのような状態にあるか、実験的検証は極めて限られている [e.g. 6]。したがって、氷天体内部条件におけるガスハイドレート、特にメタンハイドレ

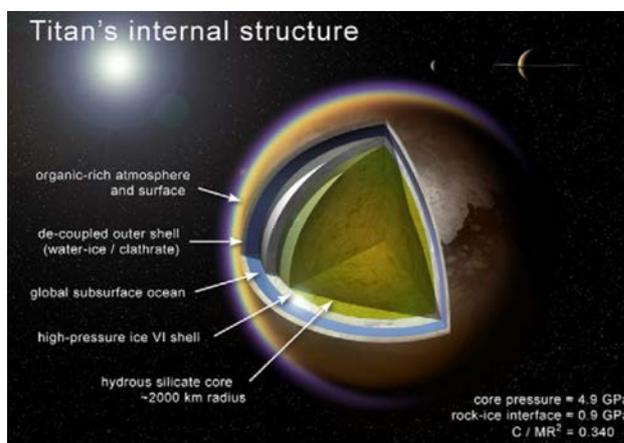


Figure 1 Internal structure model of Titan (Fortes A. D., 2012)

ートをはじめとした水-メタン系物質の状態を調べることは、これら氷天体の内部構造やその進化を推定するためにも重要である。

#### 2. メタンハイドレートの高圧物性

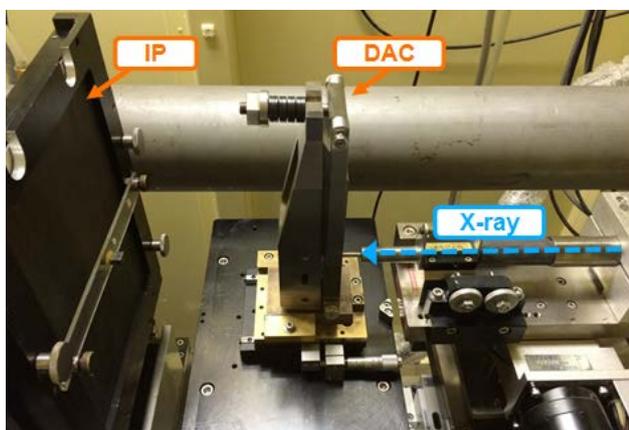
これまでのガスハイドレートの高圧研究により、メタンハイドレートは圧力誘起で多様な結晶構造に相転移することが報告されている。室温下でメタンハイドレートを加圧すると、約 0.8 GPa で立方晶相の sI 相から六方晶相の sH 相へ、約 1.8 GPa で sH 相から直方晶相の filled ice Ih 相という高圧相に相転移する [7-9]。そして、圧力を下げると、

ほぼ同じ圧力で可逆的に相転移が起き、もとのIh相に戻る。前二者は水分子（ホスト）が水素結合でケージを形成し、その中にメタン分子（ゲスト）を内包するケージ構造をとる。一方、filled ice Ih相は氷Ihに類似した氷のフレームワーク中にメタン分子が充填された構造をとる [8]。また、最近の低温および室温高压実験により、約20 GPaでゲストメタン分子の配向の秩序化が起これ、filled ice Ih相がゲスト配向秩序化相（Guest-ordered state phase; GOS相）へ相転移することが報告された [10]。さらに、45 GPa以上においてGOS相は異なるフレームワークをもつ新たな高压相（HP相）へ相転移し、このHP相は室温下において少なくとも86 GPaまで安定に存在することが報告されている [6,11]。このような高压安定性に基づき、メタンハイドレートは巨大氷惑星の内部においても安定に存在する可能性が示唆されている。

氷天体の内部構造を推定するためには、高温高压下でのメタンハイドレートの安定領域を決定することが重要な課題となる。しかしながら、これまでに行われたメタンハイドレートの高温高压実験の圧力領域は5 GPa以下の低压域に限られており [e.g. 12]、海王星や天王星などの巨大氷惑星の氷マンツルの内部条件に匹敵する、さらなる高压域におけるメタンハイドレートの安定領域および分解挙動に関しては、融解するのか、固相-固相分解するのかも明らかにされていない。そこで本研究では、メタンハイドレートの高温高压安定性および分解挙動を解明するため、高压発生装置であるダイヤモンドアンビルセルと放射光X線回折とを組み合わせた高温高压実験を40 GPaまで行った。

### 3. 放射光を用いた高压その場X線回折

本研究の放射光その場高压X線回折実験は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーBL-18Cにて行った。ビームラインBL-18Cは、高压力下および低温から高温条件下における物質の構造物性を調べるためのX線回折実験用ステーションである。Fig. 2に、室温高压X線回折実験装置を示す。高压発生装置には、300 GPa以上の高压発生も可能なダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使用し、



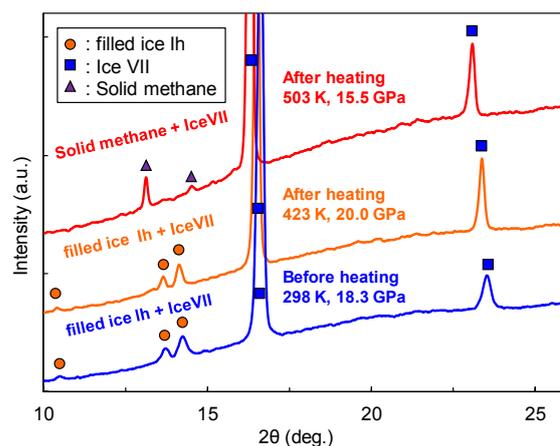
**Figure 2** The BL-18C beamline of the Photon Factory at the High Energy Accelerator Research Organization (KEK).

X線回折測定には、20 keVに単色化されたX線を使用した。また、検出器にはイメージングプレート (IP) を使用した。

出発物質は、産業技術総合研究所において界面接触法により合成したメタンハイドレート粉末試料を用いた。試料加熱には、フォトンファクトリーに常設されている送風定温乾燥機 (DRE320DA) を用いDAC全体を約2時間加熱した。本研究の加熱条件は、限られたビームタイムの中で効率的に実験を遂行するため、事前にラマン分光によりメタンハイドレートの分解条件の絞り込みを行い、その結果に基づき決定した。具体的には、ラマン分光により推定されたメタンハイドレートの分解曲線よりも高温条件および低温条件で試料の加熱を行い、加熱後、室温へ温度クエンチした試料を測定し、存在する相の確認を行うことで、メタンハイドレートの分解条件を明らかにした。

### 4. メタンハイドレートの分解挙動

Fig. 3に典型的な分解前後のメタンハイドレートのX線回折プロファイルを示す。加熱前は、18.3 GPaにおいて典型的なメタンハイドレート (filled ice Ih相) の回折線が観察された。Fig. 3の橙色で示した回折線は、423 Kで約2時間加熱し、クエンチ後に室温下でX線回折を行った試料の回折線である。この条件では、すべての回折線はメタンハイドレート (filled ice Ih相) と氷VII相として指数付けされ、加熱前から出現する相に変化はなかった。したがって、メタンハイドレート (filled ice Ih相) は約20 GPaでは少なくとも423 Kまでは安定に存在することが明らかとなった。同様に、503 Kで約2時間加熱を行った試料では、メタンハイドレート (filled ice Ih相) の回折線は消滅し、代わりに固体メタンの回折線の出現が観察された。したがって、メタンハイドレート (filled ice Ih相) は約20 GPaで



**Figure 3** Typical XRD patterns of filled ice Ih, ice VII, and solid methane coexisting in the sample chamber before and after heating: (bottom) before heating at 18.3 GPa; (middle) after heating at 20.0 GPa and 423 K for about 2 h; (top) after further heating at 15.5 GPa and 503 K for about 2 h. All the XRD patterns were collected at room temperature before and after heating. Orange circles, blue squares, and purple triangles indicate filled ice Ih, ice VII, and solid methane, respectively.

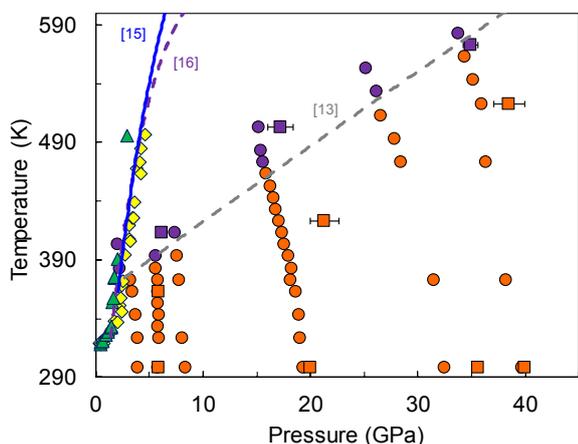
は少なくとも 423K まで存続し、それ以上の温度で固体メタンと氷 VII 相に分解することが明らかとなった。

この他、ラマン分光により得られた分解曲線を挟む 2 点 (6 GPa および 35 GPa 付近) で測定を行ったが、同様の結果が得られた。これら X 線回折により示されたメタンハイドレートの分解条件は、ラマン分光の結果 [13] と調和的であった。

## 5. メタンハイドレートの高温高压安定性

本研究により得られたメタンハイドレートの高温高压実験の結果を Fig. 4 の H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub> 系の相図上に示す。Fig. 4 の青色の曲線と紫色の破線は氷 VII 相と固体メタンの融解曲線 [15,16]、緑色の三角と黄色の菱形は Kurnozov *et al.* (2006) [14] および Bezacier *et al.* (2014) [12] により報告されたメタンハイドレートの分解条件である。橙色と紫色の丸印は、ラマン分光によりメタンハイドレートおよび固体メタンが観察された温度圧力条件を示している。また、灰色の破線はラマン分光の結果から推定されたメタンハイドレートの分解曲線である [13]。

本研究の X 線回折実験により、メタンハイドレートと加熱前から共存していた氷 VII 相、およびメタンハイドレートの分解により生じた固体メタンと氷 VII 相が観察された温度圧力条件を橙色 (分解前) と紫色 (分解後) の四角で、それぞれ示してある。本研究の X 線回折により得られたメタンハイドレートの分解条件は、ラマン分光の結果 [13] と良い一致をしており、氷 VII 相や固体メタンの融解曲線 [15,16] よりも 200 K 以上も低温側であることが明らかと



**Figure 4** A summary of decomposition conditions of methane hydrate. Blue solid and purple dashed curves indicate the melting curves of ice VII and solid methane, respectively [15,16]. Solid orange circles and squares indicate the conditions in which both methane hydrates (filled ice Ih and GOS phase) and ice VII were observed. Solid purple circles and squares indicate the conditions in which solid methane and ice VII were observed. The gray dashed line is decomposition boundary of methane hydrate estimated by Raman experiments [13]. Solid yellow diamonds and green triangles indicate the dissociation and decomposition conditions of methane hydrate reported by Bezacier *et al.* and Kurnozov *et al.*, respectively [12,14].

なった。また、X線回折およびラマン分光によりメタンハイドレートの分解が観察された温度圧力条件下において、試料室内の変色や試料の流動など融解に関連したような現象は観察されなかった。したがって、本研究の実験条件において、メタンハイドレートが融解ではなく固相-固相分解を起こすことは光学観察の結果からも妥当であると考えられる。一方、本実験の結果は2つの先行研究 [12,14] とかなり異なる結果であったが、この理由として、1つの先行実験はアンモニアを含む異なる成分系での実験であること [14]、ほかの実験は融解の判断が不十分であった可能性が考えられる [12]。

本研究によりメタンハイドレートは少なくとも約 40 GPa で 550 K 程度まで安定に存続できることが分かり [17]、得られた安定領域からメタンハイドレートの各相は氷天体や近年相次いで発見されている系外惑星 (比較的低温な内部温度をもつケールプラネット) に構成物質として存在できることが示された。一方、海王星や天王星などの巨大氷惑星では氷マンツルの温度圧力条件が、その上部においても 10~20 GPa, 2000 K 程度と推定されていることから、このような条件下ではメタンハイドレートは分解するため内部の構成物質として存在できないことも明らかとなった [13,17,18]。

## 謝辞

本研究における放射光その場高压 X 線回折実験は、共同利用実験課題 (2016G523, 2018G524, 2018G569) によって高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー BL-18C にて実施された。また、本研究は JSPS 科研費 (特別研究員奨励費: 17J05467) の助成を受けた。

## 引用文献

- [1] Mao W. L., Koh C. A. and Sloan E. D., *Physics Today* **60**, 10, 42 (2007).
- [2] Loveday J. S., Nelmes R. J., Guthrie M., Belmonte S. A., Allan D. R., Klug D.D., Tse J. S. and Handa Y. P., *Nature* **410**, 661 (2001).
- [3] Fortes A. D., *Planet. Space Sci.* **60**, 1, 10 (2012).
- [4] Choukroun M., Grasset O., Tobie G., Sotin C., *Icarus* **205** (2), 581 (2010).
- [5] Hubbard W. B., Nellis W. J., Mitchell A. C., Holmes N. C., Limaye S. S. and McCandless P. C., *Science* **253**, 648 (1991).
- [6] Machida S., Hirai H., Kawamura T., Yamamoto Y. and Yagi T., *Phys. Earth. Planet. In.* **155**, 170 (2006).
- [7] Hirai H., Uchihara Y., Fujihisa H., Sakashita M., Katoh E., Aoki K., Nagashima K., Yamamoto Y. and Yagi T., *J. Chem. Phys.* **115**, 7066 (2001).
- [8] Loveday J. S., Nelmes R. J. and Guthrie M., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 21 (2001).
- [9] Shimizu H., Kumazaki T., Kume T. and Sasaki S., *J. Phys. Chem. B.* **106**, 30 (2002).

- [10] Tanaka T., Hirai H., Matsuoka T., Ohishi Y., Yagi T., Ohtake M., Yamamoto Y., Nakano S. and Irifune T., *J. Chem. Phys.* **139**, 104701 (2013).
- [11] Machida S., Hirai H., Kawamura T., Yamamoto Y. and Yagi T., *Phys. Chem. Minerals* **34**, 31 (2007).
- [12] Bezacier L., Le Menn E., Grasset O., Bollengier O., Oancea A., Mezouar M. and Tobie G., *Phys. Earth Planet In.* **229**, 144 (2014).
- [13] Kadobayashi H., Hirai H., Ohfuji H., Ohtake M. and Yamamoto Y., *J. Chem. Phys.* **148**, 164503 (2018).
- [14] Kurnosov A., Dubrovinsky L., Kuznetsov A. and Dmitriev V., *Z. Naturforsch* **61** (12), 1573 (2006).
- [15] Lin J., Militzer B., Struzhkin V. V., Gregoryanz E., Hemley R. J. and Mao H. K., *J. Chem. Phys.* **121**, 17, 8423 (2004).
- [16] Lobanov S. S., Chen P. N., Chen X. J., Zha C. S., Litasov K. D., Mao H. K. and Goncharov A. F., *Nat. commun.* **4**, 2446 (2013).
- [17] Kadobayashi H., Ohfuji H., Hirai H., Ohtake M. and Yamamoto Y., *J. Phys. Conf. Ser.* accepted (2018).
- [18] Hirai H. and Kadobayashi H., *Nihon Kessho Gakkaishi*, **60**, 54 (2018).

(原稿受付日：2018年12月27日)

大竹道香 Michika OHTAKE  
産業技術総合研究所創エネルギー研究部門  
テクニカルスタッフ  
〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1  
TEL: 011-857-8457  
e-mail: myu-ohtake@aist.go.jp

山本佳孝 Yoshitaka YAMAMOTO  
産業技術総合研究所創エネルギー研究部門  
上級主任研究員  
〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1  
TEL: 011-857-8457  
e-mail: mc-yoshitaka@aist.go.jp

## 著者紹介

門林宏和 Hirokazu KADOBAYASHI



愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター 日本学術振興会特別研究員 PD  
〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5  
TEL: 089-927-8197  
FAX: 089-927-8167  
e-mail: kadobayashi@sci.ehime-u.ac.jp

略歴：2018年3月愛媛大学大学院理工学研究科博士課程修了，2018年4月より現職。博士（理学）。

最近の研究：ガスハイドレートの高圧物性。

趣味：ロードバイク・カメラ

平井寿子 Hisako HIRAI

立正大学地球環境科学部環境システム学科 特任教授

〒360-0194 埼玉県熊谷市万吉 1700

TEL: 048-539-1630

e-mail: hirai@ris.ac.jp

大藤弘明 Hiroaki OHFUJI

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター 教授

〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5

e-mail: ohfuji@sci.ehime-u.ac.jp