

ガンマ線照射されたメタンハイドレートに生成するメチルラジカルの高圧での熱安定性

Thermal stability of methyl radicals at high pressure in gamma-irradiated methane hydrate

石川 謙二[1]; 谷 篤史[2]

Kenji Ishikawa[1]; Atsushi Tani[2]

[1] 阪大・理・物理; [2] 阪大・理・宇宙地球

[1] Physics Sci., Osaka Univ; [2] Earth and Space Sci., Osaka Univ.

メタンハイドレートとは燃える氷とも呼ばれ、海底や永久凍土地域で多く発見されている、メタン分子と水分子から成る包接化合物である。地球に存在する天然メタンハイドレートは堆積物中に形成されているので、堆積物に含まれる放射性同位元素からの放射線により、中にはメチルラジカルが生成しているものもあるはずである。77Kでガンマ線を照射した人工メタンハイドレート中にはメチルラジカルが存在し、ハイドレートが不安定になる温度・圧力条件でラジカルも不安定になることが知られており、メタンハイドレートの分解に伴いメチルラジカル同士が反応するような減衰モデルが考えられている (Takeya et al. 2004)。もし天然メタンハイドレートの温度・圧力条件でメチルラジカルが減衰しないなら、ハイドレートが生成してからの ESR 年代測定ができると考えられる。そこで本研究では、天然のメタンハイドレート条件に近い高圧下においてメチルラジカル熱安定性を明らかにするため、電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いてガンマ線照射された人工のメタンハイドレートを測定した。

試料としては、277 K, 10 MPa 下で超純水とメタンガスをかくはんして作成した後、77 K, 0.1 MPa 下でガンマ線を照射したメタンハイドレートを用いた。その試料を ESR を用いて 120 K, 0.1 MPa にて測定した。高圧力下でのアニーリングでは、試料を含む高圧容器をエタノール冷媒に浸し、1, 7, 10 MPa の下で、ある温度に 30 分間保持した。アニーリング温度はニクロム線ヒーターとドライアイスを用いてコントロールした。また比較のため、大気圧でのアニーリングを温度コントロールユニット (JEOL ES-DVT2) を用いて行った。

その結果、メチルラジカルは高圧では熱的に、より安定であるにもかかわらず、210 K, 10 MPa 下で 1 時間で半減することが分かった。そのため、天然に存在するメタンハイドレート中にはメチルラジカルは存在しないと考えられる。それに加えて、高圧でのメチルラジカル減衰は、メタンハイドレートの分解とは関係しないと考えられる。またメチルラジカルの反応相手として考えられる OH ラジカルや水素原子は、どちらも最初に測定する、120 K, 0.1 MPa の時点で ESR 信号が検出されていないので、メチルラジカルの消滅はメチルラジカル同士が反応して起こるものと予想される。温度 200 K 以上の高圧下ではメタンハイドレート中でメチルラジカルの移行が起こっていると考えられる。