

ラマン分光法による南海トラフ天然ガスハイドレートの結晶形態評価

Structure Determination of Natural Gas Hydrates Recovered from Nankai Trough via Raman Spectroscopy

川村 太郎 [1]; 木田 真人 [1]; 鈴木 清史 [1]; 大山 裕之 [1]; 海老沼 孝郎 [1]; 成田 英夫 [2]

Taro Kawamura[1]; Masato Kida[1]; Kiyofumi Suzuki[1]; Hiroyuki Oyama[1]; Takao Ebinuma[1]; Hideo Narita[2]

[1] 産総研メタンハイドレート研究ラボ; [2] 産総研メタンハイドレート研究ラボ

[1] MHRL, AIST; [2] MHRL, AIST

ガスハイドレートはI型、II型等の異なった結晶構造を形成することが知られており、内部に包接するガス種や、その組成等に依存して変化する。結晶構造により、ハイドレート単位量あたりに含まれるガス量や、分解エンタルピー等の諸物性が変化する。資源開発的な観点からは、これらの諸物性は資源量やガス生産速度に大きく関係するものであり、生産場所の選定や生産性を評価する上で非常に重要な要素となる。

本研究では、平成15年度に南海トラフ海域において実施された海上基礎試錐により採取されたメタンハイドレート胚胎堆積物試料に対して、ラマン分光法による結晶構造解析を実施した。一般に、メタンハイドレートの結晶構造解析にはラマン分光法の他に、X線回折法、NMR法等が用いられる。ラマン分光法のメリットとしては、測定対象範囲を1マイクロメートル程度の微小な範囲で設定可能な点と、ゲスト分子(ガス分子)の分子運動を測定するため、水和数の推算に有利な点が挙げられる。今回の測定対象試料は、熊野灘より採取された泥質塊状試料、及び東海沖より採取された砂質孔隙充填型試料である。また、比較として各種の結晶型、ガス組成のガスハイドレートを実験室で合成し、標準試料としてラマン分析した。熊野灘の泥質塊状試料については、透明白色のハイドレート部分が容易に判別可能であり、その部分にスポット径10マイクロメートルでアルゴンイオンレーザーを照射した。その結果、 2904cm^{-1} と 2915cm^{-1} に2つの卓越したスペクトルが検出され、大ケージ中のメタン分子に起因する 2904cm^{-1} のスペクトルが、小ケージ中のメタン分子に起因する 2915cm^{-1} のスペクトルの約3倍の強度を示した。以上により、結晶型がI型であることが明らかとなった。東海沖の砂質孔隙充填型試料については、光学顕微鏡によるハイドレート部分を特定することが難しかったため、SEM画像との対比によって推定し、スポット径10マイクロメートルでアルゴンイオンレーザーを照射した。その結果、大ケージ中のメタン分子に起因する 2904cm^{-1} に卓越したスペクトルが検出された。小ケージ中のメタン分子に起因する 2915cm^{-1} のスペクトルはS/Nが悪くはっきりと検出は出来なかったが、標準試料との比較により、結晶型がI型であることが強く推察された。

本研究は、メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム(MH21)業務の一部として実施された。