

学位論文内容の要旨

世界各地の海底下や永久凍土中などに分布するガスハイドレートは、膨大な量の天然ガス成分を包蔵していることから、非在来型天然ガス資源として期待されている。一方で、地球環境の変化によって、多量の温室効果ガスが大気中に放出される可能性のあることが指摘されている。ガスハイドレートには3種類の結晶構造（I型、II型およびH型）がある。ガス包蔵量が結晶構造によって異なることから、天然ガス資源量の見積もりおよび地球環境に与える影響を評価する上で、結晶構造を評価することは重要である。天然ガスハイドレートの主成分はメタンであるが、エタン、プロパンなどの炭化水素を含んだ、多成分からなる混合ガスハイドレートが形成される場合もある。多成分系のガスハイドレートの場合、相平衡は単一成分系のものと大きく異なる。従って、混合ガス系のハイドレートの組成と結晶構造の関係を明らかにすることは賦存量を評価する上で極めて重要となる。

本研究では、合成したメタン-エタン混合ガスハイドレートの ^{13}C NMR測定を行い、その結晶構造とガス包蔵性に及ぼすガス組成の影響を明らかにした。メタン、エタンは単一成分の場合には共にI型構造をとるにもかかわらず、包接エタン濃度20-40%でII型構造をとり、他の混合比ではI型構造をとった。また、II型構造の試料のガス包蔵性がI型構造の場合に比べ低いことを明らかにした。さらに本研究では、オホーツク海およびバイカル湖で採取された天然ガスハイドレートについても ^{13}C NMR法を適用し、その結晶構造およびガス包蔵性を評価した。オホーツク海で採取された天然ガスハイドレートはメタンを主成分とし、結晶構造はI型であった。バイカル湖で採取された天然ガスハイドレートについては、その大部分はメタンを主成分とするI型構造ハイドレートであった。その中で、2005年9月にバイカル中央湖盆で採取された天然ガスハイドレートの一部には、メタンを主成分とするがエタンが約15%含まれており、その結晶構造がII型であることを明らかにした。この試料のガス組成および同位体組成解析から、含まれるエタンが熱分解起源の天然ガスによるものであることが示唆された。このII型構造ハイドレートの観測は、淡水環境下で確認された最初のII型構造をとる天然ガスハイドレートの観測例となった。

論文審査結果の要旨

世界各地の海底下や永久凍土中などに分布するガスハイドレートは、膨大な量の天然ガス成分を包蔵していることから、非在来型天然ガス資源として期待されている。その一方で、地球の温暖化により、多量の温室効果ガスであるメタンが大気中に放出される可能性のあることが指摘されている。このように、ガスハイドレートはエネルギー資源と環境の二つの観点において重要であり、その物理的・化学的特性を明らかにすることは有意義なことである。

本論文は、ガスハイドレートに関する基礎的研究を行なったものであり、大きく分けて、(1)ハイドレート構造解析および水和数解析に対する ^{13}C NMR法の有効性について、(2) ^{13}C NMR法による天然ガスハイドレートの構造解析および水和数評価について、の二つの部分からなる。(1)では、炭化水素を含有するハイドレートの構造解析に対して ^{13}C NMR法が優れた手法であることを示した。特に、本論文で扱った系については、水和数の評価に対して、交差分極法を用いて観測したスペクトルを用いることができることを示した。(2)では、バイカル湖およびオホーツク海において採取した天然ガスハイドレートの構造解析を行い、それらの構造を

明らかにした。その際、バイカル湖からの試料の一部にⅡ型構造のハイドレートが含まれることを見出した。淡水湖底からのハイドレート試料について、これまでⅡ型構造の報告はなく、本論文は、新規な内容を含んだものである。

以上のことから、本論文は、博士論文としての価値を有しているものと判断される。