特集 —— ガスハイドレート研究の動向 ——

メタン-プロパン混合ガスハイドレートの
弾性的性質

Elastic Properties of Methane-Propane Mixed Gas Hydrate

佐々木 重雄*

Shigeo SASAKI*

三輪 晋也

Shinya MIWA

松岡 岳洋

Takahiro MATSUOKA

久米 徹二

Tetsuji KUME

The elastic properties of methane-propane mixed gas hydrate with cubic structure II (MPH-sII) have been determined as a function of pressure by high-pressure Brillouin spectroscopy up to 1.30 GPa at 296 K. The pressure dependences of the obtained ratios of elastic constants to density C_{11}/ρ and C_{44}/ρ of MPH-sII are obviously different from those of pure methane hydrate with cubic structure I (MH-sI), and indicate that the crystal of MPH-sII is elastically soft and weak against the shear stress in comparison with that of MH-sI under high pressure. Those results suggest that the elastic properties and structural stability of gas hydrates depend on not only the guest molecule but also the gas hydrate structure.

[ethane-propane mixed gas hydrate, methane hydrate, elastic constant, Brillouin scattering, DAC]

1. はじめに

日本近海の海底に大量に賦存するメタンハイドレートは、石油に替わる天然エネルギー資源としてこれまで注目を集めてきた。2013年3月には、メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム(MH21)等の努力によって、愛知県渥美沖の海底からメタンハイドレート海洋産出試験にも成功し、実用化への期待が一段と高まってきている[1]。一方でメタンハイドレート層からのメタンガス産出による海底環境への影響を把握するために、海底下におけるメタンハイドレートの構造安定性に関しても研究が進められているが、多くは砂とメタンハイドレートの混合状態のものであり[2]、清水、佐々木らによるメタンハイドレート単結晶の弾性的性質の決定[3,4]を除き、メタンハイドレートそのものの詳細な弾性的性質、構造安定性の評価はほとんど行

われていない。その原因としてメタンハイドレートが高圧力下で生成すること、正確な弾性的性質を評価するために必要な単結晶の作製が難しいことなどが挙げられる。しかし、メタンガス自体が地球温暖化ガスであることから、地球環境保全のためにメタンハイドレートの弾性的性質、構造安定性の評価は未だ必要な課題であると考えられる。

海底におけるメタンハイドレートの弾性的性質、構造安定性を評価する場合、海域によってはメタン以外のエタン、プロパン、二酸化炭素などのガス成分のことも考慮する必要がある[5]。特にエタン、プロパンガスが混入した場合は、純粋なメタンハイドレートが形成するsI相ではなく、sII相が生成することが知られている[6-10] (sI相, sII相の構造については後述する)。そこで、本稿では最近測定したプロパンガスを含んだメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII相の高圧ブリュアン散乱の結果

〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1 岐阜大学工学部 電気電子・情報工学科

Department of Electrical, Electronic and Computer Engineering, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu 501-1193

* Electronic address: ssasaki@gifu-u.ac.jp

について示し、メタンハイドレート **sI** 相とメタン-プロパン混合ガスハイドレート **sII** 相の弾性的性質の違いについて報告する。

2. ガスハイドレートの構造

ガスハイドレートはガス分子と水分子の包接化合物であり、ホストと呼ばれる水分子が水素結合によって形成したかご状構造（ケージ）の中にゲストと呼ばれるガス分子が包接された構造をもつ。各ケージは包接したガス分子による疎水性相互作用によってその構造を保ち、各ケージに必ずガス分子が包接されているとは限らない（化学量論比が成り立たない）一般的な化合物とは異なる特徴をもつ。

純粋なメタンハイドレートは室温、約 200 気圧で **sI** 相を形成することがよく知られている[11]。一方で、メタンガスとともにエタンガスが存在する場合、その混入比率に依存して **sI** 相のみならず **sII** 相のメタン-エタン混合ガスハイドレートを形成することが実験的に示されている[6-9]。また、プロパ

ンガスが存在すると **sII** 相のメタン-プロパン混合ガスハイドレートを室温、約 100 気圧で形成する[10,11]。実際の海底下ではメタンガス以外にもエタン、プロパン、二酸化炭素などのガス分子も存在するため、主として **sI** 相、**sII** 相の構造が存在する[5]。なお、日本近海に賦存するメタンハイドレートは、そのガス成分がほとんどメタンであるため、**sI** 相を形成していると考えられている。参考までにガスハイドレート **sI** 相と **sII** 相の構造を Fig. 1 に示す。**sI** 相は 2 つの正 12 面体の **S** ケージと 5 角形 12 面と 6 角形 2 面からなる 14 面体の **M** ケージ 6 個によって立方晶のユニットセルを形成している。純粋なメタンハイドレートはこの **sI** 相を形成し、メタンガス分子は基本的に **S** ケージ、**M** ケージ双方に 1 個ずつ包接されている。**sII** 相は、**S** ケージ 16 個と 5 角形 12 面と 6 角形 4 面からなる 16 面体の **L** ケージ 8 個によって、立方晶のユニットセルを作る。大きなプロパンガス分子は **L** ケージのみに包接されるため、メタン-プロパン混合ガスハイドレートでは **L** ケージに主としてプロパンが、**S** ケージにメタンのみが 1 個ずつ包接されている。

3. メタン-プロパン混合ガスハイドレートの単結晶作製

高圧ブリュアン散乱測定によって分子性固体の弾性的定数を決定するためには、測定試料の単結晶を高圧セルに封入するか、試料室内で単結晶を作製する必要がある[14,15]。そこで本研究では、以下の手順にしたがってメタン-プロパン混合ガスハイドレート **sII** 相単結晶の試料を準備した。はじめに圧力反応容器を用いてメタン-プロパン混合ガスハイドレートを -20°C の低温下で合成し、それを液体窒素で冷却した高圧ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) の試料室に封入する。メタン-プロパン混合ガスハイドレート **sII** 相は、メタン分子が **S** ケージを、プロパン分子が **L** ケージを理想的に棲み分けて占有した場合、メタンガスとプロパンガスのモル比はメタン：プロパン = 2 : 1 になる。しかし、我々の研究室で合成したメタン-プロパン混合ガスハイドレートはメタンガスの割合が少なく、そのままメタン-プロパン混合ガスハイドレートの単結晶を作製すると **S** ケージの多くが空孔となるため、実際の DAC への封入には任意の量のメタンハイドレートと水の粉末を加えている。なお、氷の粉末の

Fig. 1. Structures of (a) **sI** [12] and (b) **sII** [13] gas hydrates. The **sI** unit cell includes 2 **S**-cages and 6 **M**-cages, and the **sII** unit cell has 16 **S**-cages and 8 **L**-cages. Red spheres stand for oxygen atoms, and each grey rod indicates the hydrogen bond including one hydrogen atom.

追加は生成するメタン-プロパン混合ガスハイドレートの体積を減らすことによって、sII 相単結晶の作製を容易にするためである。また、準備した DAC はキュレット径 0.5 mm, 試料室となるステンレスガasket のホールサイズは $\phi 0.3 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ のものを用いた。試料室の厚さが薄いのは、作製した単結晶が上下 2 つのアンビルキュレット面に接することによってブリュアン散乱の光学配置を容易にするためである。

Fig. 2a は試料封入後、0.25 GPa の圧力で加熱し、一旦ガスと水に分解させた時の写真である。この状態で混合ガスの C-H 伸縮振動スペクトルを測定し、気体のメタン、プロパンのラマンスペクトルのそれぞれの積分強度を基準としてメタン：プロパンのモル比を粗く見積もった結果、約 3 : 1 であった。これは理想の比率よりもメタンガスが多く封入できていることを示している。この状態から 0.28 GPa まですでに圧縮し、温度を制御しながらメタン-プロパン混

合ガスハイドレートの単結晶を Fig. 2b のように成長させた。このとき、単結晶は上下アンビルキュレット面とともに接している。この結晶の成長が止まった直後、その周辺からいくつかの結晶が新たに析出した (Fig. 2c)。ラマン散乱測定により、先に成長した結晶 (Fig. 2b) はメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相、後から出現した結晶は過剰なメタンガスより発生したメタンハイドレート sI 相であることが確認できている。一般に sII 相の単結晶は 8 面体の形状に成長することが多いが、今回作製したメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相の単結晶は針状に成長している。しかし、Fig. 2d の偏光顕微鏡写真 (直交ニコル) ではメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相、メタンハイドレート sI 相ともに光学的異方性は確認できなかった。この偏光顕微鏡写真だけで判断することは難しいが、双方とも立方晶である様相が伺える。なお、作製したメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相単結晶は約 2 GPa の圧力まで顕微鏡観察、ラマン散乱測定とともに相変化などの変化は見られなかった。上述の試料を Sample 1 とし、本実験では、もう 1 つメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相単結晶試料 Sample 2 を準備した。この試料の DAC 封入時の混合ガスのモル比は、メタン：プロパン $\div 2.6 : 1$ で、同じくメタンガス過剰の試料である。

4. メタン-プロパン混合ガスハイドレート単結晶の高圧ブリュアン散乱

ブリュアン散乱測定は単色光を用いて非接触で試料の音速、屈折率、弾性定数などを決定できるため、DAC に封入した試料に対しても有効な測定手法である。メタン-プロパン混合ガスハイドレートに対するブリュアン散乱測定は、光源に Nd : YVO₄ 固体レーザーの 532 nm, 分光器には JRS 社製 3 パス・タンデム型ファブリペロー干渉分光計を用い、Fig. 3 の 60° 等角散乱配置に行った。ここで、作製した単結晶試料が上下アンビル面に接するように成長させることによって、60° 等角散乱配置を乱さないように注意している。また、入射レーザー光は $\phi 10 \mu\text{m}$ 以下に集光されているため、本研究で作製した結晶を選別して測定することができている。この散乱配置によって観測している音響フォノンの伝播方位は、Fig. 3 で示した波数ベクトル q の方位で

Fig. 2. Photomicrographs of single crystal growth of methane-propane mixed gas hydrate sII from methane-propane mixed gas and water in a diamond anvil cell (DAC). (a) Methane-propane mixed gas bubbles in water at 0.25 GPa. (b) A single crystal of methane-propane mixed gas hydrate sII with surrounding water at 0.28 GPa. (c) Precipitation of methane hydrate (sI) crystals around the single crystal of methane-propane mixed gas hydrate sII at 0.31 GPa. The q is the observed wave vector of acoustic phonon in the present Brillouin scattering measurement, and the α is the rotation angle of the DAC. (d) The same photomicrograph as (c) through the polarizing microscope with crossed Nicol configuration.

Fig. 3. The 60° symmetric Brillouin scattering geometry with a diamond anvil cell. The wave vector q of the observed acoustic phonon is parallel to the anvil faces.

あり、得られる 60°等角ブリュアン周波数シフト $\Delta\nu_{60}$ は、音響フォノンの音速を V 、入射レーザー光の真空における波長を λ_i とすると、 $\Delta\nu_{60} = V/\lambda_i$ で表される。この等角散乱配置の特徴は、試料の屈折率に依存しないため、観測したブリュアン周波数シフトより直接音速を決定できることである。さらに DAC をアンビル面に垂直な軸に対して回転しながら測定することによって、音速の方位依存性を測定することができる。なお、固体の場合音響フォノンは、縦音響 (LA)、低周波数側横音響 (TA_1)、高周波数側横音響 (TA_2) の 3 つのモードがある。

立方晶の単結晶試料では、音速 V は 3 つの弾性定数と密度の比 C_{11}/ρ , C_{12}/ρ , C_{44}/ρ , 測定系座標と単結晶試料の結晶軸を関係付けるオイラー角 θ , ϕ , χ による関数で表すことができる。したがって、音速の方位依存性の測定データにこの関数を最小 2 乗法により最適化することによって、 C_{11}/ρ , C_{12}/ρ , C_{44}/ρ , とオイラー角 θ , ϕ , χ を決定することができる。実際の測定では、Fig. 2c に示したように DAC の回転角 α は任意の結晶方位を 0° として測定するため、オイラー角の ϕ は DAC の回転角 α と $\alpha=0$ のときの ϕ の値である位相因子 β と合わせて $\phi=\alpha+\beta$ として表される。DAC を用いたブリュアン散乱測定およびその解析法については[15]の解説に詳述されているので、そちらを参照していただきたい。

Fig. 4 は 1.30 GPa の圧力で測定したメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 単相結晶 (Sample 1)

Fig. 4. The representative Brillouin spectrum of methane-propane mixed gas hydrate sII at 1.30 GPa and 296 K. LA, TA_1 , and TA_2 stand for the longitudinal acoustic, slow transverse acoustic, and fast transverse acoustic modes, respectively.

のブリュアンスペクトルの一例である。単結晶試料であるため 3 本の音響モード (LA, TA_1 , TA_2) の信号が入射レイリー光を中心として対称に観測されていることが分かる。また、微弱ではあるが結晶周辺の水の LA モードも同時に観測されている。ガスハイドレートは弾性的異方性が小さいため TA モードが 2 本観測されることは珍しいが、加圧とともに異方性が大きくなっているため、1.30 GPa の圧力下では Fig. 4 のように 2 本の TA モードを観測することができた。この測定をアンビル面に垂直な軸で DAC を回転させながら行うことにより、ブリュアン周波数シフトすなわち音速の方位依存性 (角度 α 依存性) を Fig. 5 のように測定することができる。

この方位依存性に対して先に述べた弾性方程式の解である音速の関数を用いて最小 2 乗法による最適化を行うことにより、 $C_{11}/\rho = 16.7 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$, $C_{12}/\rho = 12.7 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$, $C_{44}/\rho = 2.62 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$, $\theta = 79.4 \pm 2.4^\circ$, $\beta = 39.8 \pm 0.9^\circ$, $\chi = 11.2 \pm 2.3^\circ$ ($P = 1.30 \text{ GPa}$, $T = 296 \text{ K}$) のように弾性的性質を表す弾性定数と密度の比 (C_{ij}/ρ) と DAC 試料室における結晶軸方位を表すオイラー角が決定できる (C_{ij}/ρ の誤差は 1% 以内)。これらの最適化した定数を用いて再現した理論曲線が、Fig. 5 の実線で示された曲線である。Fig. 5 の方位依存性からもわかるように、音速 V は 90°つまり 4 回の周期性を示している。これはメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相の単結晶がアンビル面に平行に (100) 面に近い

Fig. 5. Brillouin frequency shifts (acoustic velocities) of methane-propane mixed gas hydrate sII as a function of rotation angle α at 1.30 GPa and 296 K. LA, TA₁, and TA₂ stand for the longitudinal acoustic, slow transverse acoustic, and fast transverse acoustic modes, respectively. Open circles are observed experimental data and solid curves are reproduced theoretical ones.

Fig. 6. Pressure dependence of three ratios of elastic constants to density C_{ij}/ρ of methane-propane mixed gas hydrate sII and methane hydrate sI [3, 4] at 296 K.

面が成長していたことを表している。また、針状結晶の成長方向である $\alpha=0$ の方位は TA モードの分裂が最も大きいため、結晶の [011] 軸方向であることがわかる。圧力を変えて、この測定を Sample 1,

Fig. 7. Pressure dependence of the ratio of adiabatic bulk modulus to density B_s/ρ of methane-propane mixed gas hydrate sII and methane hydrate sI [3, 4] at 296 K.

Sample 2 の試料に対して行うことにより、Fig. 6 のメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相に対する C_{ij}/ρ の圧力依存性を決定することができた。比較のためにメタンハイドレート sI 相の C_{ij}/ρ の圧力依存性を破線で示した。また、 C_{ij}/ρ から断熱体積弾性率と密度の比 (B_s/ρ) を直ちに計算することができるので、Fig. 7 にはメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相とメタンハイドレート sI 相の B_s/ρ の圧力依存性を示した。

5. メタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相の弾性的性質

弾性的性質の比較をする前に、メタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相とメタンハイドレート sI 相の存在圧力領域について触れておこう。メタンハイドレート sI 相は室温で圧力約 0.9 GPa まで存在する[16,17]。一方、メタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相は我々の顕微鏡観察および分光測定から、約 2 GPa までその構造を維持し、メタンハイドレート sI 相の 2 倍以上の存在圧力領域を有することが分かった。メタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相の存在圧力領域が広い理由は、メタンハイドレート sI 相では、メタン分子 (直径 4.36 Å) が S ケージ (空孔径 5.10 Å), M ケージ (空孔径 5.86 Å) 双方を占有しているために、小さなメタン分子が大きい M ケージを高圧力下で支えられなくなるのに対して、メタン-プロパン混合ガ

スハイドレート sII 相では、小さなメタン分子が S ケージを、大きなプロパン分子（直径 6.28 Å）が L ケージ（空孔径 6.66 Å）を棲み分けて占有し、それぞれの分子が各ケージを適切に支えているためであると考えると理解しやすい[11]。

Fig. 6, Fig. 7 が示す C_{ij}/ρ と B_s/ρ の圧力依存性は、この sI 相のメタンハイドレートと sII 相のメタン-プロパン混合ガスハイドレートの静水圧力下における弾性的性質の違いを反映しているはずである。一見してすぐ分かるように、メタンハイドレート sI 相とメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相の C_{ij}/ρ は異なる圧力依存性を示している。2 GPa までの圧力領域では、分子性固体の C_{ij}/ρ は圧力に対してほとんど線形に変化するので、メタンハイドレート sI 相とメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相の C_{ij}/ρ および B_s/ρ を以下のような圧力の 1 次式で表した。

メタンハイドレート sI 相 $[0.02 < P(\text{GPa}) < 0.8]$

$$C_{11}/\rho = 13.29(\pm 0.09) + 4.04(\pm 0.30) \times P \quad (\times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}) \quad (1)$$

$$C_{12}/\rho = 6.75(\pm 0.15) + 5.58(\pm 0.48) \times P \quad (\times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}) \quad (2)$$

$$C_{44}/\rho = 3.87(\pm 0.08) - 0.28(\pm 0.24) \times P \quad (\times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}) \quad (3)$$

$$B_s/\rho = 8.93(\pm 0.09) + 5.06(\pm 0.30) \times P \quad (\times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}) \quad (4)$$

メタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相 $[0.01 < P(\text{GPa}) < 1.6]$

$$C_{11}/\rho = 13.65(\pm 0.28) + 2.41(\pm 0.34) \times P \quad (\times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}) \quad (5)$$

$$C_{12}/\rho = 6.71(\pm 0.22) + 4.66(\pm 0.27) \times P \quad (\times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}) \quad (6)$$

$$C_{44}/\rho = 3.44(\pm 0.10) - 0.63(\pm 0.12) \times P \quad (\times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}) \quad (7)$$

$$B_s/\rho = 9.02(\pm 0.23) + 3.91(\pm 0.28) \times P \quad (\times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}) \quad (8)$$

特徴的なのは sII 相のメタン-プロパン混合ガスハイドレートの C_{11}/ρ の圧力依存性がメタンハイドレート sI 相の約 60% になっていることである。これを反映して B_s/ρ の圧力依存性もメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相の方が約 23% 小さく

なっている。密度の圧力依存性の影響も考慮しなければならないが、このことはメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相が加圧に対してあまり固くならないことを示している。また、 C_{44}/ρ の圧力依存性は負の圧力依存性を示し、メタンハイドレート sI 相よりも明らかに負の圧力依存性が大きい。これは、加圧に伴ってせん断歪に脆弱になっていくことを示し、融点近傍で加圧によって融解する氷 Ih 相とよく似た圧力依存性をもつ[18]。なお、60 万気圧もの高圧力下で安定な氷 VII 相の C_{44}/ρ は約 $1.8 \times 10^6 (\text{m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ GPa})$ の大きな正の圧力依存性を示す[19]。以上の結果は、メタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相が高圧力下ではメタンハイドレート sI 相に比べ柔らかく、せん断歪に対してより脆弱になることを指しているが、実際にはメタンハイドレート sI 相より広い安定した存在圧力領域を有している。

メタンハイドレートと同じ sI 相でゲストサイズの大きい Xe ハイドレートはメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相と同様に 1.6 GPa の圧力まで安定に存在する[20,21]。Xe ハイドレート sI 相は、大きな Xe ガスがホスト水ケージを強固に支えるため、0.6 GPa までの全測定圧力領域でメタンハイドレート sI 相よりも大きな C_{11} の弾性定数をもつことが実験的に示されている[22]。このことを考慮すると、メタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相とメタンハイドレート sI 相の C_{ij}/ρ と B_s/ρ の圧力依存性の差異すなわち弾性的性質の違いは、高圧力下での構造安定性の差を示しているのではなく、単に sI 相と sII 相のガスハイドレート構造の違いを反映している可能性が高い。しかし、sII 相の L ケージには対称性の低いプロパン分子が包接されているため、これが弾性的性質の違いを引き起こしている可能性もあるため、今後 L ケージに包接されるゲスト分子の種類を変えて、評価・検討する必要があるだろう。

最後に弾性的異方性 A について示す。立方晶結晶においても音波の伝播方向によって音速は変化する。例えば、[100] 方向へ伝播する TA モードの音速は縮退し 1 つの TA モードしか観測されないが、[110] 方向へ伝播する場合は 2 本の TA_1 , TA_2 のモードが観測される。この弾性的性質の異方性を評価するために、[110] 方向へ伝播する TA_1 , TA_2 モードの各音速の 2 乗比を弾性的異方性 A と定義している。弾性定数で表現すると、 $A = 2C_{44}/$

Fig. 8. Pressure dependence of elastic anisotropy $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ of methane-propane mixed gas hydrate sII and methane hydrate sI at 296 K.

($C_{11} - C_{12}$) となる。 $A=1$ のとき弾性的等方体になり、全伝播方位で TA モードは縮退する。Fig. 6 の C_{ij}/ρ の圧力依存性より計算したメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相とメタンハイドレート sI 相の A を Fig. 8 に圧力の関数として示す。単純な希ガス固体は 3 前後の A の値を示すが[23]、メタンハイドレート sI 相、メタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相の場合、低圧ではほとんど 1 に近い値を示し、ほぼ弾性的等方体になっているため、ブリュアン散乱で 2 本の TA モードが観測されることはほとんどない。しかし、加圧すると異方性が増加するため、メタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相では高圧側で 2 本の TA モードが観測されると同時に、Fig. 5 のように明瞭な音速の方位依存性を測定することができた。また、 C_{44}/ρ が圧力に対して弱い負の圧力依存性を示しているため、弾性的異方性の増加は[110]方向へ伝播する TA_1 モードの音速の低下を意味している (TA_2 モードは C_{44} に対応)。これも高圧力下でのせん断歪に対する脆弱さを表している。なお、 $A=1.5$ 付近の値になったとき、メタンハイドレート sI 相、メタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相は相変化または分解している。

6. おわりに

海洋におけるメタンハイドレートからのメタンガス産出試験が進む中、天然に産出するメタンハイドレート自体の詳細な弾性的性質が評価されていないのが現実である。本稿では、メタンハイドレート sI 相と比較しながら、高圧ブリュアン散乱分光測定より決定したメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相の弾性的性質について紹介した。温度による弾性的性質の変化は比較的小さいため、海底における弾性的性質は Fig. 6 の $P=0$ の値を近似的に用いれば良く、メタンハイドレート sI 相、メタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相とも大きな差は見られない。しかし、圧力依存性に関しては明らかな違いが見られ、応力または歪みに対する応答が異なることが分かる。もちろん、静水圧の条件下では、メタンハイドレート sI 相もメタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相も構造的に安定であることは疑いようがない。しかし、せん断の弾性定数 C_{44}/ρ の圧力依存性は氷 Ih 相と類似しており、せん断歪みに対する構造安定性については不安が残る。海底下でメタンガス産出により地盤が沈下し、メタンハイドレートに動的な一軸性応力やせん断応力が印加された状態でも本当に構造的に安定なのか？ 今後は、動的な歪を印加した状態でのメタンハイドレートの構造安定性を評価する必要があるのではないだろうか。

謝 辞

本稿の執筆に際し、メタン-プロパン混合ガスハイドレート単結晶の試料作製およびその高圧ブリュアン散乱測定に協力いただいた岐阜大学工学部の楠神幸大君に深く謝意を表します。また、本研究は科学研究費補助金（基盤研究（B）, 課題番号 23340100）の助成を受けて行われました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム : <http://www.mh21japan.gr.jp/>
- [2] X.B. Lu, X.H. Zhang, S.Y. Wang: Open Ocean Eng. J., 6, 26 (2013).

- [3] 佐々木重雄, 熊崎達也, 久米徹二, 清水宏晏: 高圧力の科学と技術, **12**, 16 (2002).
- [4] H. Shimizu, T. Kumazaki, T. Kume, S. Sasaki: Phys. Rev. B, **65**, 212102 (2002).
- [5] K.A. Kvenvolden: Org. Geochem., **23**, 997 (1995).
- [6] S. Subramanian, A.L. Ballard, R.A. Kini, S.F. Dec, E.D. Sloan Jr.: Chem. Eng. Sci., **55**, 5763 (2000).
- [7] A.L. Ballard, E.D. Sloan Jr.: Chem. Eng. Sci., **55**, 5773 (2000).
- [8] M. Kida, H. Sakagami, N. Takahashi, A. Hachikubo, H. Shoji, Y. Kamata, T. Ebinuma, H. Narita, S. Takeya: J. Jpn. Petrol. Inst., **50**, 132 (2007).
- [9] H. Hirai, N. Takahara, T. Kawamura, Y. Yamamoto, T. Yagi: J. Phys.: Conf. Ser., **215**, 012059 (2010).
- [10] Y.A. Dyadin, E.G. Larionov, E.Y. Aladko, F.V. Zhurko: Doklady Phys. Chem. **376**, 23 (2001).
- [11] E.D. Sloan Jr., C.A. Koh: *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed. (CRC Press, 2007).
- [12] A. Hoshikawa, N. Igawa, H. Yamauchi, Y. Ishii: J. Chem. Phys., **125**, 034505 (2006).
- [13] A.Y. Manakov, V.I. Voronin, A.V. Kurnosov, A.E. Teplykh, V.Y. Komarov, Y.A. Dyadin: J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., **48**, 11 (2004).
- [14] H. Shimizu, S. Sasaki: Science, **257**, 514 (1992).
- [15] 佐々木重雄, 久米徹二, 清水宏晏: 高圧力の科学と技術, **8**, 17 (1998).
- [16] J.S. Loveday, R.J. Nelves, M. Guthrie, S.A. Belmonte, D.R. Allan, D.D. Klug, J.S. Tse, Y.P. Handa: Nature, **410**, 661 (2001).
- [17] H. Shimizu, T. Kumazaki, T. Kume, S. Sasaki: J. Phys. Chem. B, **106**, 30 (2002).
- [18] R.E. Gagnon, H. Kiefte, M.J. Clouter, E. Whalley: J. Chem. Phys., **89**, 4522 (1988).
- [19] 佐々木重雄, 清水宏晏: 高圧力の科学と技術, **4**, 208 (1995).
- [20] C. Sanloup, H.K. Mao, R.J. Hemley: PNAS, **99**, 25 (2002).
- [21] J.S. Loveday, R.J. Nelves, D.D. Klug, J.S. Tse, S. Desgreniers: Can. J. Phys., **81**, 539 (2003).
- [22] 丹羽一朗, 佐々木重雄, 久米徹二, 清水宏晏: 第49回高圧討論会講演要旨集, 2A06, p. 148 (2008).
- [23] S. Sasaki, N. Wada, T. Kume, H. Shimizu: J. Raman Spectrosc., **40**, 121 (2009).
- [2014年8月21日受付, 2014年9月27日受理]
© 2014 日本高圧力学会