

## X線 CT による天然メタンハイドレートの構造観察

竹谷敏<sup>1,3</sup>, 鈴木清史<sup>1</sup>, 八久保晶弘<sup>2</sup>, 坂上寛敏<sup>2</sup>, 南尚嗣<sup>2</sup>, 山下聡<sup>2</sup>, 平野馨一<sup>3</sup>, 兵藤一行<sup>3</sup>, 河本正秀<sup>4</sup>, 米山明男<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所 エネルギープロセス研究部門, <sup>2</sup>北見工業大学 工学部, <sup>3</sup>高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, <sup>4</sup>九州シンクロトロン光研究センター ビームライングループ

## Structural Observations of Natural Methane Hydrates by X-ray CT

Satoshi TAKEYA<sup>1,3</sup>, Kiyofumi SUZUKI<sup>1</sup>, Akihiro HACHIKUBO<sup>2</sup>, Hirotoshi SAKAGAMI<sup>2</sup>, Hirotugu MINAMI<sup>2</sup>, Satoshi YAMASHITA<sup>2</sup>, Keiichi HIRANO<sup>3</sup>, Kazuyuki HYODO<sup>3</sup>, Masahide KAWAMOTO<sup>4</sup>, Akio YONEYAMA<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Energy Process Research Institute (EPRI), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

<sup>2</sup>Faculty of Engineering, Kitami Institute of Technology

<sup>3</sup>Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

<sup>4</sup>Beam line group, SAGA Light Source

### Abstract

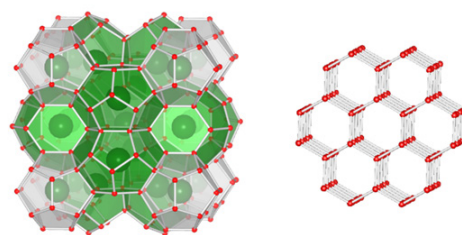
軽元素から成る多相材料では、X線吸収係数が小さいうえにそれらの差が小さいため、吸収コントラストX線CTでは識別が困難である。本研究は、放射光X線を用いた位相コントラストX線CT計測の応用展開として、マイクロX線CTも併用したマルチスケール観察を実施した。氷点下温度において、天然メタンハイドレートのmm～μmスケールでのミクロ観察に成功した。氷との分離や界面の微細気泡層、堆積物との配置などの高精度な可視化の実現は、軽元素系材料の非破壊解析の新たな基盤技術となるであろう。

### 1. はじめに

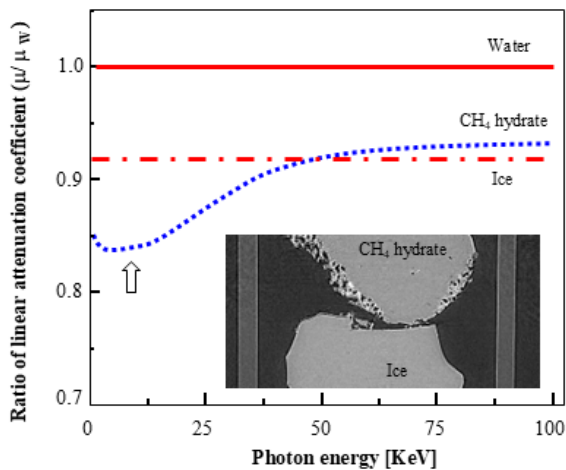
X線コンピュータ断層撮影(X-ray Computed Tomography, X線CT)は、物質内部の三次元構造を非破壊で可視化する技術として、医療診断から材料科学、地球科学に至るまで幅広い分野で利用されている。最近では、従来の医療用X線CTでは不可能であった高空間分解能観察や、超高速な四次元(三次元+時間)X線CTなどが可能となり、X線CT技術は新たな研究領域を切り開いている。また、密度差の極めて小さい物質の識別が可能な超高感度な非破壊三次元画像計測法として、X線がサンプルを透過する際に生じた位相を画像化する位相コントラストイメージング(PCXI)によるサンプル内部の密度分布解析が実現されている。特に結晶X線干渉計を用いた結晶干渉法では密度分解能はサブmg/cm<sup>3</sup>に達し、バイオメディカルや南極氷床水中に含まれるエアハイドレートの三次元可視化観察、リチウムイオンバッテリーのオペランド観察など、オンライン計測が行われている[1]。Photon Factory (PF) BL-14に設置されている世界で唯一の縦型ウィグラー(縦発散の放射光)を利用することで、初めて実用的な撮像を実現できている。

我々は、放射光X線CTによるガスハイドレートの構造解析に取り組んできた。ガスハイドレートは、水分子が形成する水素結合ネットワークのケージ構造にメタン(CH<sub>4</sub>)や二酸化炭素などの分子がゲストとして取り込まれるホスト-ゲスト化合物である(Fig.1)。CH<sub>4</sub>をゲストとするガスハイドレートのCH<sub>4</sub>ハイドレートは、新たなエネルギ

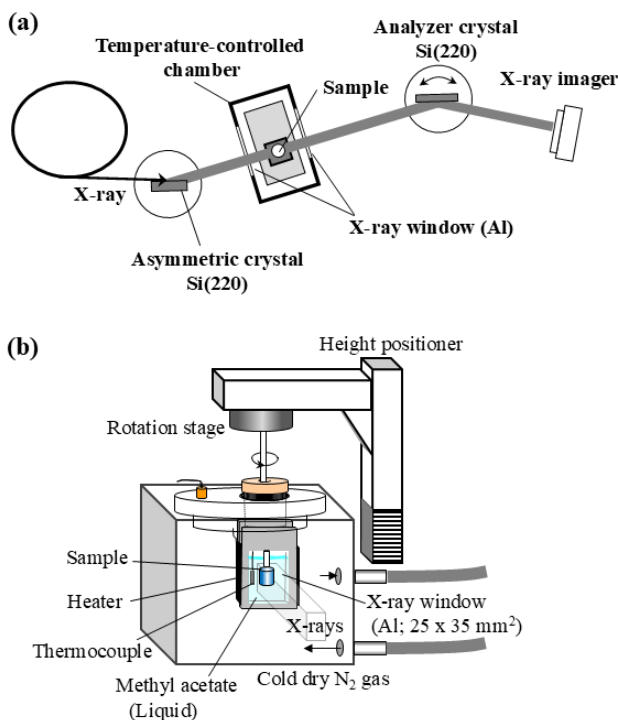
ー資源としての期待に加え、海洋メタン循環に深く関与する物質である。その生成・分解機構を微視的レベルで理解することは、資源開発や環境評価において重要な研究課題である。しかし、CH<sub>4</sub>ハイドレートは大気圧下では極低温に保持しないと分解するため、天然のCH<sub>4</sub>ハイドレートは含水状態のまま凍結保存された試料であることが多い。CH<sub>4</sub>ハイドレート、水、氷といった軽元素系相はX線吸収係数が近接しており(Fig.2)、またCH<sub>4</sub>ハイドレートと氷の密度差がわずか0.01g/cm<sup>3</sup>程度であるため、吸収コントラスト画像では両者を区別できないことが示されている[2]。この問題は、軽元素系材料の三次元解析全般に共



**Figure 1** Crystal structures of water ice (right) and CH<sub>4</sub> hydrate (left). Hydrogen atoms have been omitted from the crystal structure. Additionally, the spheres within the cage-like structure of CH<sub>4</sub> hydrate represent CH<sub>4</sub> molecules virtually.



**Figure 2** Photon energy dependence of the relative linear attenuation coefficient for CH<sub>4</sub> hydrate (compared with water). Absorption contrast X-ray CT image shown in the figure compares ice and CH<sub>4</sub> hydrate using 10 keV monochromatic synchrotron radiation.



**Figure 3** Schematic of the experimental set-up for temperature-controlled DEI measurement. (a) Top view and (b) temperature-controlled sample chamber.

通する本質的な制約であり、従来のX線CT技術の限界を明確に示すものである。そこでPCXIの中でも密度のダイナミックレンジが広いDiffraction-Enhanced Imaging (DEI)法を用いることにより、天然試料中の密度の近いCH<sub>4</sub>水合物と氷に加えて、密度の高い堆積物、及び空隙の4相を三次元的に分離することを実現した[3]。さらにDEIは、吸収と位相に加えて、擬似散乱という3種類の

X線イメージング情報をマルチコントラストに取得でき、軽元素系材料の識別能力を向上させる可能性を持つ。

本稿では、DEIと放射光マイクロX線CTも併用することで、マルチコントラストかつマルチスケールのX線CT技術による海底堆積物中の天然CH<sub>4</sub>水合物の観察結果を紹介する[4,5]。

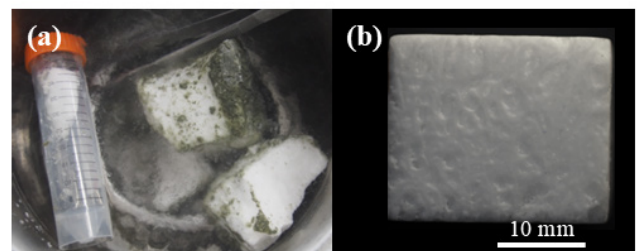
## 2. 実験方法

本研究で用いたマルチコントラストX線CTは、PF BL-14Cにおいて構築した高エネルギー単色X線DEIシステムを基盤としている[6]。Figure 3に、その光学系と温度制御系の概観を示す[7]。35 keVの単色X線を用いることで、軽元素系材料に対して十分な透過性を確保しつつ、屈折および散乱コントラストの高感度取得を可能とした。複数枚の回折強度曲線(rocking curve)を取得するDEIM法[6]を採用することで、測定対象のメタン水合物や氷との密度差の大きい天然堆積物が含まれている状態でも、PCXI像の取得が可能になっている。さらに、回折幅の解析により、空間分解能以下の微細構造を推定するSmall-Angle X-ray Scattering (SAXS)情報を統合し、ミクロスケールの構造情報を補完できる。

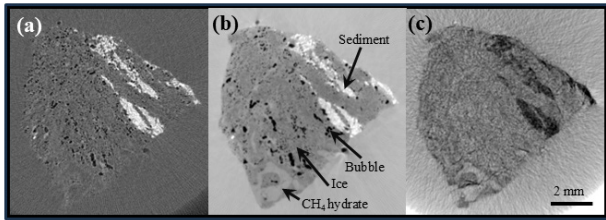
ここで紹介する天然のCH<sub>4</sub>水合物試料は、日本近海の網走沖[4]とFig.4に示す十勝沖[5]で採取、凍結保存されたものである。写真中のCH<sub>4</sub>水合物および氷に相当する部分では、全体にわたって堆積物をほとんど含まない白色の状態にある。これらの試料は、CH<sub>4</sub>水合物、凍結海水(氷)、空隙、堆積物が複雑に混在する軽元素系多相材料であり、技術評価に適した対象である。

## 3. 結果と考察

Figure 5は、網走沖で採取された天然のCH<sub>4</sub>水合物堆積物を、35 keVの単色X線を用いてDEI装置で測定した断面画像である。ここでは、吸収・屈折・散乱の3種類のX線CT画像を示す[3]。Figure 5(a)は疑似吸収コントラスト像で、X線画像のグレースケールは対象物の密度と相関している。ここでは黒色領域が細孔に対応し、白色斑点は主に粘土で構成される最も高密度な領域を示している。3段階グレースケール(粘土質堆積物、氷状物質、ガス)が識別できる。位相コントラスト法で解析したFig.5(b)の



**Figure 4** Natural CH<sub>4</sub> hydrate collected from the seabed off the coast of Tokachi, Japan. (a) Photograph of the recovered core sample and (b) specimen shaped into a cube.



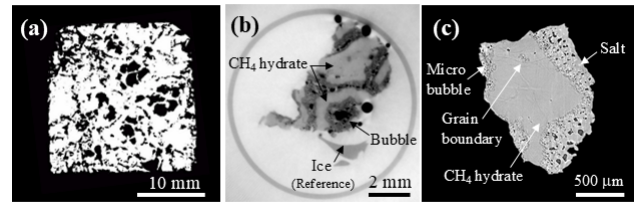
**Figure 5** X-ray CT images of natural CH<sub>4</sub> hydrate collected from the seabed off the coast of Abashiri, Japan. X-ray CT image analyzed by (a) pseudo-absorption contrast, (b) phase contrast, and (c) SAXS using DEI optics at a photon energy of 35 keV.

断層画像は、4階調グレースケールが識別できる。CH<sub>4</sub>ハイドレートの密度が水の密度をわずかに上回るため、灰色の氷状物質において明灰色の領域はCH<sub>4</sub>ハイドレート、暗灰色の領域は氷であると思われる。

Figure 5(c)は、DEI装置で測定したSAXS画像を示しており、試料中の散乱物体の存在は屈折角に影響を与える。SAXS画像は、X線イメージングの空間分解能よりも小さい散乱物体のサイズと空間配置に関する3次元情報を提供する。したがって、SAXS画像では、微細構造を持つ堆積物はX線散乱角が大きいため黒く見え、気泡はX線散乱角が小さいため白く見える。氷の部分はCH<sub>4</sub>ハイドレート部分よりも暗く、空間分解能以下のサイズの微細構造が存在することを示唆している。これは、マイクロバブルを含む天然CH<sub>4</sub>ハイドレート試料中の水で報告されている微細構造と整合している[4]。対照的に、Fig.5(b)でCH<sub>4</sub>ハイドレートと特定された領域は、Fig.5(c)では比較的明るい色をしている。したがって、CH<sub>4</sub>ハイドレート部分は凝集体ではなく、バルク状態であると結論づけられる。DEIにより、CH<sub>4</sub>ハイドレート、氷、堆積物、空隙の4相が三次元的に明瞭に識別された。特に、従来の吸収CTでは識別不可能であったCH<sub>4</sub>ハイドレートと氷の識別が、DEIにより堆積物を含む試料においても実現可能となった点は、大きな進展である。

Figure 6は、十勝沖で採取された天然のCH<sub>4</sub>ハイドレート堆積物の測定結果で[5]、Fig. 6(a)はラボのマイクロフォーカスX線CT装置による測定で、試料全体に空隙が分布する多孔質構造である。Figure 6(b)は、同一コア内から採取された試料のDEIによるPCXI像で、CH<sub>4</sub>ハイドレートと氷が数10 μmスケールで識別され、試料内におけるCH<sub>4</sub>ハイドレートと海水凍結時に析出された気泡の空間分布情報が得られる。薄灰色の領域はCH<sub>4</sub>ハイドレートを表す。このX線CT画像で得られる特徴は、帯状で幅約1 mm程度のCH<sub>4</sub>ハイドレートの円形領域であり、CH<sub>4</sub>ハイドレートが擬似球状構造を形成し、そのCH<sub>4</sub>ハイドレート内部が緻密な構造になっている点である。

擬似球状構造内部には、数mm程度の大きさのガス気泡やその痕跡が見られることから、先行研究で報告されて



**Figure 6** Natural CH<sub>4</sub> hydrate collected from the seabed off the coast of Tokachi, Japan. (a) Absorption contrast images using in-house X-ray CT. (b) Phase-contrast X-ray CT image of a sample in cylindrically shaped polypropylene container using DEI and (c) X-ray CT image of a natural sample measured by micro-X-ray CT.

いる海底の表層下CH<sub>4</sub>ガス気泡がCH<sub>4</sub>ハイドレートで覆われ形成された構造と考えられる。Figure 6(b)の約1 mm厚のCH<sub>4</sub>ハイドレート膜は、気相と水相の界面でCH<sub>4</sub>ハイドレート膜が形成された直後の報告で示される厚さ（～数10 μm）よりもかなり厚い。これは、天然CH<sub>4</sub>ハイドレートの場合、気液界面でCH<sub>4</sub>ハイドレート膜が形成された後も、CH<sub>4</sub>ハイドレートが長期間にわたってゆっくりと成長し続けたことを示唆している。さらに、ここでの観察結果において、個々のCH<sub>4</sub>ハイドレート粒子は互いに直接連結しておらず、粒子間には層間ネットワークが存在している。これは海底では、CH<sub>4</sub>ハイドレート粒子間の塩分による隔離効果による成長遅延の可能性を示唆している。したがって、CH<sub>4</sub>ハイドレートで覆われた気泡は、たとえ膜構造の界面で数年にわたり凝集しても容易には再結晶化しなかったと推測される。Figure 6(c)は、九州シンクロトロン光研究センター（SAGA LS）の放射光BL07[8]で取得したマイクロX線CT画像である。吸収コントラスト画像のため、グレースケールからはCH<sub>4</sub>ハイドレートと氷の部分とを区別することは不可能である。しかし、位相コントラストX線CTでCH<sub>4</sub>ハイドレートと特定された高密度部分には、塩や空隙は含まれていない。さらに、緻密なCH<sub>4</sub>ハイドレートの膜状構造には粒界の存在が認められ、擬似球状構造が単一の結晶ではないことを示している。今後の研究では、CH<sub>4</sub>ハイドレート結晶内部の固体拡散モデルや多結晶からなる膜の形成メカニズムを含め、CH<sub>4</sub>ハイドレートの反応速度を制御する要因の解明にも焦点を当てるべきである。本研究で得られた実験結果は、自然環境におけるCH<sub>4</sub>ハイドレート形成に関する将来のモデル実験に貢献するであろう。

一方で、十勝沖で採取された天然CH<sub>4</sub>ハイドレートの非破壊観察で、CH<sub>4</sub>ハイドレート膜の周囲に約100 μmの厚さのマイクロバブルを多量に含む水層が確認される(Fig.6(c))。このマイクロバブルは、試料回収時にCH<sub>4</sub>ハイドレート表面の分解により形成されたものと想像される。また膜の幅は、網走沖の海底から採取した天然サンプルをマイクロX線CTで観察した先行研究と一致しており[4]、ガスハイドレート周囲にマイクロバブルを含むこの

連続的な氷層は、かつて CH<sub>4</sub> ハイドレートが存在していたことを示す強力な証拠となりうる。このように、マイクロ X 線 CT との併用は、現在の位相差 X 線イメージングだけでは得られない微細構造を可視化できる利点がある。これらマルチスケールでの非破壊観察の結果から得られる情報を統合することで、天然 CH<sub>4</sub> ハイドレート粒子の三次元構造モデルを構築することができ、内部構造を多角的に理解するために有効といえる。

ガスハイドレートは、従来の X 線吸収コントラストの感度の指標となる水が主成分の結晶で、その結晶構造や密度を正確に評価可能であり、X 線の感度予測が可能であった。この点、今後の軽元素系多相材料の内部構造観察の評価にも有効であろう。従来は困難であった軽元素系多相材料の三次元解析など、新たな可能性を開くものと期待している。研究開始当初は、 $-80^{\circ}\text{C}$  程度～室温程度の温度領域での温度制御技術の開発には、大した技術的な困難はないものと楽観視していた。しかし、位相コントラストによる高感度測定には試料を液体中に浸けた状態での測定が求められ、その条件下での温度制御技術の開発にはかなりの苦勞があった。しかし最近では、PCXI 測定における温度制御は、進歩してきている。ここで紹介した方法が、様々な物質や材料が機能を発現する環境下でのその場観察等に役立つことを期待している。

#### 4. まとめ

吸収コントラストでは識別が困難な軽元素系多相材料に対し、温度制御下での PCXI による三次元構造の可視化に取り組んできた。本稿では、日本近海で採取された天然の CH<sub>4</sub> ハイドレート堆積物を対象に、その三次元構造の観察結果について紹介した。CH<sub>4</sub> ハイドレートに代表されるガスハイドレートは、水を主成分とし結晶構造をもつ物質で、X 線吸収感度の指標として扱いやすいだけでなく、結晶構造や密度を精密に評価できるため、X 線感度の予測が可能となった。さらに、吸収・屈折・散乱の 3 つのコントラストを統合し、PCXI および吸収コントラストマイクロ X 線 CT を組み合わせたハイブリッド観察を実施することで、従来は不可視であった微細構造の取得に成功した。また、CH<sub>4</sub> ハイドレートの mm ~  $\mu\text{m}$  スケールの三次元構造を、氷との界面、微細気泡層、堆積物との配置関係を含めて非破壊で取得することが可能となった。これにより、軽元素系材料が機能を発現する環境下でのその場観察に新たな道が開かれた。以上の成果は、軽元素系多相材料の内部構造解析における基盤技術として大きな意義をもち、材料科学、地球科学、エネルギー科学など多様な分野への応用展開が期待できる。

#### 謝辞

本研究は JSPS 科研費 17H03300, 20K05440 の助成を受けたものである。また、PF 共同利用実験課題 2021G070, 2023G648, SAGA LS の実験課題 2107062F, 2204030F にて行われた。

#### 引用文献

- [1] A. Yoneyama, D. Takamatsu, T. T. Lwin, S. Yamada, T. Takakuwa, K. Hyodo, K. Hirano, and S. Takeya, *Appl. Sci.* **13**, 5424 (2023).
- [2] S. Takeya, S. Muromachi, and A. Yoneyama, *Energy Fuels* **36**, 10659 (2022).
- [3] S. Takeya, A. Hachikubo, H. Sakagami, H. Minami, S. Yamashita, K. Hirano, K. Hyodo, and A. Yoneyama, *J. Chem. Phys.* **160**, 024201 (2024).
- [4] S. Takeya, A. Hachikubo, H. Sakagami, H. Minami, S. Yamashita, K. Hirano, K. Hyodo, and A. Yoneyama, *J. Phys. Chem. C* **127**, 23973 (2023).
- [5] S. Takeya, K. Suzuki, A. Hachikubo, H. Sakagami, H. Minami, S. Yamashita, K. Hirano, K. Hyodo, M. Kawamoto, and A. Yoneyama. *Cryst Eng Comm* **27**, 695 (2025).
- [6] A. Yoneyama, J. Wu, K. Hyodo, and T. Takeda, *Med. Phys.* **35**, 4724 (2008).
- [7] S. Takeya, K. Honda, Y. Gotoh, A. Yoneyama, K. Ueda, A. Miyamoto, T. Hondoh, A. Hori, D. Sun, R. Ohmura, K. Hyodo and T. Takeda, *J. Synchrotron Rad.* **19**, 1038 (2012).
- [8] A. Yoneyama, S. Takeya, T. T. Lwin, D. Takamatsu, R. Baba, K. Konishi, R. Fujita, K. Kobayashi, A. Shima, M. Kawamoto, H. Setoyama, K. Ishiji, and Y. Seno, *J. Synchrotron Rad.* **28**, 1966 (2021).

(原稿受付日：2026 年 3 月 5 日)

#### 著者紹介

竹谷敏 Satoshi TAKEYA

産業技術総合研究所 上級主任研究員 博士 (地球環境科学)  
〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1 つくば西事業所  
e-mail: s.takeya@aist.go.jp

最近の研究：ガスハイドレートの動的挙動に関する研究。

八久保晶弘 Akihiro HACHIKUBO

北見工業大学 教授 博士 (地球環境科学)  
〒090-8507 北見市公園町 165  
e-mail: hachi@mail.kitami-it.ac.jp

最近の研究：天然ガスハイドレートの生成過程に関する研究。

米山明男 Akio YONEYAMA

九州シンクロトロン光研究センター 主任研究員 博士 (学術)  
〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘 8-7  
e-mail: yoneyama@saga-ls.jp

最近の研究：放射光イメージングとその応用研究。