

メタンハイドレート生成時のメタン水素同位体分別の温度・圧力依存性

Temperature and pressure effects on hydrogen isotope fractionation of methane at a formation of methane hydrate

八久保 晶弘¹, 根津 太一¹, 滝澤 楓¹, 竹谷 敏²

Akihiro Hachikubo¹, Taichi Nezu¹, Kaede Takizawa¹, Satoshi Takeya²

Corresponding author: hachi@kitami-it.ac.jp (A. Hachikubo)

メタンハイドレート生成時、メタンの水素同位体分別によって相対的に軽いメタンがハイドレート相に包接されやすい。本研究では、 $-50\sim-5^{\circ}\text{C}$ および $1.7\sim19.5\text{ MPa}$ の広い温度・圧力範囲でメタンハイドレートを人工的に生成し、メタン水素同位体分別の温度・圧力依存性を詳細に調べた。同位体分別係数は $0.9881\sim0.9932$ の範囲にあり、温度依存性は小さいものの、生成圧力に対して増加する、すなわち同位体分別が小さくなる傾向がみられた。このことは、天然ガスハイドレートの包接メタンおよび生成元のメタンが得られれば、これらの水素同位体比の差から結晶生成時の温度・圧力環境が読み取れる可能性を示唆する。

1. はじめに

メタンハイドレートは、水分子がカゴ状構造を形成してゲスト分子を包接するガスハイドレートの中ではよく知られた存在であり、非在来型エネルギー資源、あるいは温室効果ガスリザーバとして注目されている物質である。炭化水素を主成分とする天然ガスでは、炭素原子1個からなるメタンが第一成分であり、天然ガスハイドレートの生成・維持・解離過程を知る上で、メタンハイドレートに関する知見の集積は重要課題である。

天然ガスハイドレートがいつ、どのような環境で生成したのか、という基本的事項ですら、情報を得ることは困難である。例えば、生成年代については ^{14}C を用いた放射性炭素年代測定法がよく知られており、包接メタンそのものにも適用可能である。しかしながら、求められる年代はそのメタンの起源である有機物が生きていた年代であり、ハイドレート結晶がいつ生成したか、を表わすわけではない。メタンについては、炭素同位体比、水素同位体比から経験的ダイアグラムを利用して、その起源や経路（微生物起源、熱分解起源、etc.）を推定する方法が広く用いられてきた¹⁻³⁾。ゲストガスが堆積層のどの深度からどのように供給されているか、については一定の情報を得られるものの、究極的にはゲストガスの起源そのものに関する情報に過ぎない。すなわち、ガスハイドレート結晶の経歴等の情報を得るための新たな方法が期待される。

メタンハイドレート生成時、ホストである水分子については、酸素・水素同位体分別があり、その程度は水の凝固・融解時の同位体分別とほぼ同程度である⁴⁾。これに対し、ゲストであるメタン分子については、炭素同位体分別は検出限界以下であるものの、約5%の水素同位体分別が確認されており⁵⁾、わずかな割合ではあるものの、メタンハイドレートは CH_3^2H よりも CH_4 を優先的に包接する。例えば、メタンハイドレートが環境に存在するメタンと水から生成し、結晶が維持されている状態にあれば、包接ガスと環境のガスとの間に上記の分別が確認されるはずである。また、結晶が分解過程にあれば、包接ガスは環境に放出されることで両者の水素同位体比に違いはみられなくなる。つまり、メタンハイドレート生成時の水素同位体分別を利用すれば、年代推定までは行かないまでも、堆積層深部からのガス供給が止まって解離しつつある地点の特定等、天然ガスハイドレートの状態に関する一定の議論が可能となる⁶⁻⁸⁾。

前述の水素同位体分別の大きさは、 $+1^{\circ}\text{C}$ では $4.8 \pm 0.4\%$ であり、さらに低温の氷点下では約9%に達することから⁹⁾、生成温度依存性があると考えられる。しかしながら一方で、生成圧力依存性についてはこれまで全く検証されていない。本研究の目的は、メタンハイドレート生成時のメタンの水素同位体分別について、その生成温度・生成圧力依存性を詳細に記述することである。

¹ 北見工業大学

² 産業技術総合研究所

Kitami Institute of Technology
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

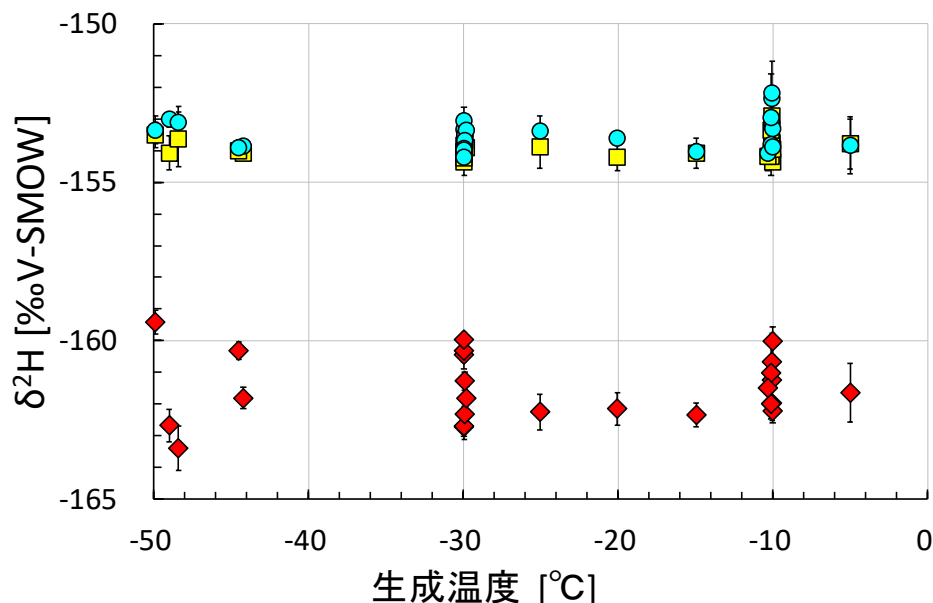


図1 各生成温度におけるメタン水素同位体比の測定値（初期ガス：□，
残ガス：○，包接ガス：◇）

2. 実験方法

実験系および解析方法の詳細については、文献^{9,10)}を参照されたい。ハイドレート試料については、実容積 42 mL の耐圧容器を用いて、高純度メタン（純度 99.99%，高千穂化学工業）および微粉末氷から生成した。低温室環境下（ -50°C ）で耐圧容器内に微粉末氷 0.7 g を封入し、試料を液体窒素温度に保ち、耐圧容器内の空気を真空ポンプで脱気した後、一定量のメタンをセル内に導入し、精密恒温水槽（ $-30\sim-5^{\circ}\text{C}$ ）ないし低温室に設置した冷媒（ $-50\sim-44^{\circ}\text{C}$ ）を用いて温度を一定に保った。ハイドレートの生成については、内圧の低下によって確認した。生成時間は、速度論的效果を検証するための 2 つの試料（ -10°C でそれぞれ 1 時間と 3 時間）を除いた計 23 試料で約 2 日とした。耐圧容器内の温度・圧力については、それぞれサーミスタ温度計（D617，テクノ・セブン）および圧力計（AP-14S，キーエンス）を用いて測定した。温度と圧力の測定値の不確かさは、それぞれ 0.1°C と 0.05 MPa である。

ハイドレートの生成後、結晶に包接されていないガス（以後、残ガス）については、制御温度におけるメタンハイドレートの平衡圧以上に圧力を保ちながら、専用のサンプリング容器を用いて回収した。その後、耐圧容器を液体窒素温度まで急冷し、ハイドレート試料を回収した。ハイドレート結晶に包接されたガス（以後、包接ガス）につ

いては、結晶を液体窒素温度に保ちながら、試料に混入した液体窒素と固体メタンを真空ライン内で脱気した。真空ラインの内圧を測定して、液体窒素と固体メタンが完全に蒸発・昇華したことを確認した後、試料を加熱してハイドレートを分解した。真空ラインに導入された残ガスおよび包接ガスを、ガスタイトマイクロシリンジを用いてそれぞれ採取し、安定同位体質量分析装置（Delta V，Thermo Fisher Scientific Inc.）に導入した。

メタンの水素同位体比は $\delta^2\text{H}$ で表記し、NIST RM8561 (NGS3) 中のメタン水素同位体比を標準試料とした。分析精度は 0.6‰ であった。同位体分別係数 $\alpha_{\text{H-V}}$ は、残ガスに対する包接ガスの $^2\text{H}/\text{H}$ の比で表現される。レイリー過程で生じる、有限のサイズの耐圧容器内で生成するハイドレート結晶中のメタン水素同位体比の不均一性を考慮するために、残ガスの残存率の情報を用いることで、残ガスおよび包接ガスのメタン水素同位体比の測定値から $\alpha_{\text{H-V}}$ を求めた。

3. 実験結果および考察

メタンハイドレート試料は $-50\sim-5^{\circ}\text{C}$ ，圧力 $1.7\sim19.5\text{ MPa}$ の広範囲で計 25 試料を生成した。初期ガス（メタンボンベ），残ガスおよび包接ガスそれぞれの安定同位体比の測定結果について、生成温度を横軸にプロットしたグラフを図1に示す。初期ガス，残ガス，包接ガスの水素同位体比はそれぞ

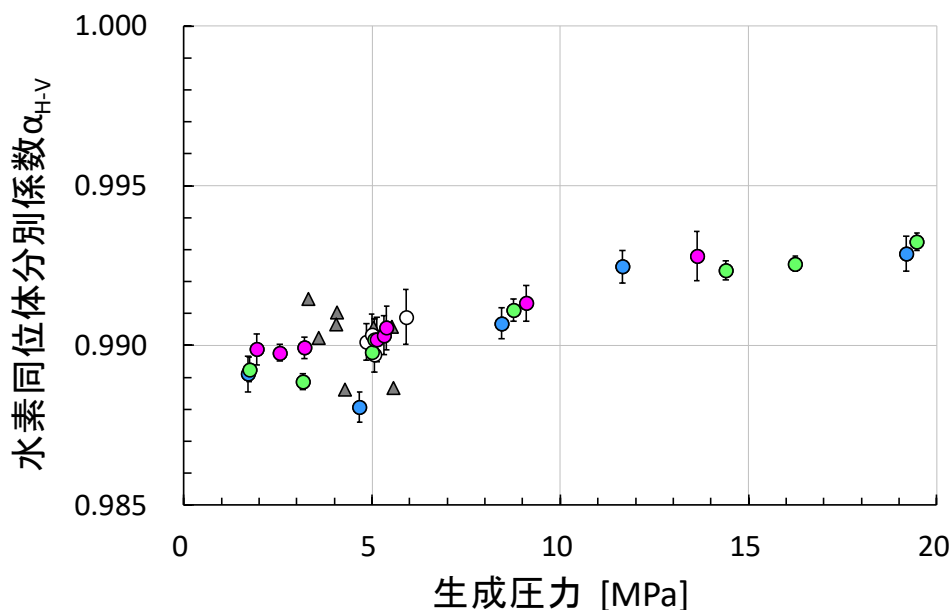


図2 水素同位体分別係数の生成圧力依存性（青：-50～-44 °C，緑：-30 °C，ピンク：-10 °C，白：その他の設定温度，灰色三角：文献値⁵⁾）

れ、 $-154.4 \pm 0.3\text{‰}$ 、 $-154.2 \pm 0.5\text{‰}$ 、 $-163.4 \pm 1.0\text{‰}$ であり、いずれの温度においても同位体比の小さい、すなわち軽いメタンが包接される傾向が示された。また、耐圧容器内に導入されたメタンの91.2～99.8%が残ガスとして容器内に残留しており、初期ガスと残ガスの水素同位体比がほぼ同じであることと整合する。これらのデータから求められた $\alpha_{\text{H-V}}$ は 0.9907 ± 0.0014 であり、先行研究⁵⁾において $-29.5 \sim -8.0^\circ\text{C}$ 、3.3～5.6 MPaで得られた 0.9893 ± 0.0008 とほぼ重なる。なお、 -10°C で生成した試料のうち2個については、生成時間（1時間および3時間）が他試料より極端に短く、微粉末氷からのハイドレート化率も低かったものの、同温度・圧力条件下における試料の $\alpha_{\text{H-V}}$ は変わらなかった。

次に、 $\alpha_{\text{H-V}}$ を生成温度に対してプロットしたグラフを図2に示す。いずれの温度領域においても、 $\alpha_{\text{H-V}}$ は生成圧力とともに増加する傾向があり、5 MPaでは約0.990、20 MPaでは約0.993となっている。 $\alpha_{\text{H-V}}$ が1の場合は同位体分別がないことを示すため、 $\alpha_{\text{H-V}}$ が1に近づくこれらの結果は、メタン水素同位体分別が生成圧力の上昇にともない、小さくなることを示唆している。また生成圧力5 MPa付近のデータに限ると、より高温環境下で $\alpha_{\text{H-V}}$ はわずかに増加する、弱い温度依存性が確認できる。

以上の結果は、メタンハイドレート生成時のメタン水素同位体分別に生成圧力依存性があることを示しているが、ここでは、より高圧な条件下でメタンハイドレートの生成速度が増加することに

よってメタン水素同位体分別が見かけ上小さくなったのではないかと、この可能性について検証を行う。耐圧容器のサイズに対し、メタンハイドレートの生成量は少ないことから、試料生成にともなう耐圧容器内の圧力減少は小さいものの、検出は可能である。そこで、耐圧容器を所定の温度環境に静置した後、容器内の圧力が最大値に達してから5時間後までの平均圧力減少率 $\Delta P/\Delta t$ について解析を行った。その結果、 $\Delta P/\Delta t$ は、 -30°C で生成した試料では1.7～19.5 MPaの圧力範囲で $-0.009 \pm 0.003 \text{ MPa h}^{-1}$ であった。一方、 -10°C で生成した試料では1.9～9.1 MPaの圧力範囲で $-0.019 \pm 0.002 \text{ MPa h}^{-1}$ であった。生成温度がより高温であれば $\Delta P/\Delta t$ の絶対値は大きい、つまりメタンハイドレートの生成速度が大きいことは理に適っている。しかしながら、いずれの生成温度条件においても $\Delta P/\Delta t$ は広い圧力範囲でほぼ一定であったことから、本実験ではより高圧な条件下で生成速度が増加したわけではないことが示された。したがって、図2に示されるような圧力上昇にともなう $\alpha_{\text{H-V}}$ の増加は、生成速度の増加ではなく、単純に生成圧力の増加に起因すると考えられる。

4. まとめ

本研究の結果から、メタンハイドレート形成時のメタンの水素同位体分別は、明瞭な生成圧力依存性、および弱い温度依存性を有することが明らかとなった。このことは、ハイドレート結晶構造

に包接されたメタンと環境のメタンとの間の水素同位体比の違いが、ハイドレート生成時の温度・圧力情報を保持していることを示している。

ハイドレート包接ガスの安定同位体比は、ガス起源の推定だけでなく、天然ガスハイドレートの生成過程の評価にも有用である。すなわち、包接ガスと間隙水中の溶存ガスとのメタン水素同位体比の差は、現在の環境のガスと平衡状態にあって生成・維持されているのか、あるいはハイドレートが解離しつつあるのか、を表す指標となる。加えて本研究では、包接ガスと環境に存在するガスとのメタン水素同位体比の差から、ハイドレート形成時の圧力情報が読み取れる可能性を示した。ただし、ハイドレート生成時の環境中のガスをハイドレート結合ガスとともに入手し、メタン水素同位体比を高精度で測定する必要がある。また、本研究で得られた知見は現段階では、生成温度 0°C 以下、かつ生成圧力 20 MPa 以下の温度圧力環境下に限定される。今後は海底・湖底・永久凍土下の天然ガスハイドレートのみならず、地球外惑星^{11,12)}やその衛星¹³⁻¹⁵⁾に存在すると予想されるガスハイドレートの理解に向けて、より高压かつ低温度領域の広い範囲における実験データの蓄積が望まれる。また、ハイドレート塊を構成する単結晶粒子の大きさや、不純物（塩分）、堆積物粒子の存在等がゲスト安定同位体分別過程に与える影響についても、さらなる研究が必要である。

【謝辞】

本研究の遂行にあたっては、科学研究費補助金 22K03712 の助成を受けた。

【参考文献】

- Whiticar, M.J., Faber, E. and Schoell, M. (1986): Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation—Isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 693–709.
- Whiticar, M.J. (1999): Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.*, **161**, 291–314.
- Milkov, A.V. and Etiope, G. (2018): Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples. *Org. Geochem.*, **125**, 109–120.
- Maekawa, T. (2004): Experimental study on isotopic fractionation in water during gas hydrate formation. *Geochem. J.*, **38**, 129–138.
- Hachikubo, A., Kosaka, T., Kida, M., Krylov, A., Sakagami, H., Minami, H., Takahashi, N., Shoji, H. (2007): Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases. *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L21502.
- Hachikubo, A., Khlystov, O., Manakov, A., Kida, M., Krylov, A., Sakagami, H., Minami, H., Takahashi, N., Shoji, H., Kalmychkov, G., *et al.* (2009): Model of formation of double structure gas hydrates in Lake Baikal based on isotopic data. *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L18504.
- Hachikubo, A., Krylov, A., Sakagami, H., Minami, H., Nunokawa, Y., Shoji, H., Matveeva, T., Jin, Y.K. and Obzhairov, A. (2010): Isotopic composition of gas hydrates in subsurface sediments from offshore Sakhalin Island, Sea of Okhotsk. *Geo-Mar. Lett.*, **30**, 313–319.
- Hachikubo, A., Minami, H., Yamashita, S., Khabuev, A., Krylov, A., Kalmychkov, G., Poort, J., De Batist, M., Chenskiy, A., Manakov, A., *et al.* (2020): Characteristics of hydrate-bound gas retrieved at the Kedr mud volcano (southern Lake Baikal). *Sci. Rep.*, **10**, 14747.
- Hachikubo, A., Fuseya, G., Sugimori, E. and Takeya, S. (2022): Effect of pressure on the hydration number of argon hydrate. *J. Chem. Eng. Data*, **67**, 3757–3762.
- Hachikubo, A., Nezu, T., Takizawa, K. and Takeya, S. (2023): Effect of pressure on hydrogen isotope fractionation in methane during methane hydrate formation at temperatures below the freezing point of water. *Methane*, **2**, 129–136.
- Pellenbarg, R.E., Max, M.D. and Clifford, S.M. (2003): Methane and carbon dioxide hydrates on Mars: Potential origins, distribution, detection, and implications for future in situ resource utilization. *J. Geophys. Res.*, **108**, 8042.
- Kamata, S., Nimmo, F., Sekine, Y., Kuramoto, K., Noguchi, N., Kimura, J. and Tani, A. (2019): Pluto's ocean is capped and insulated by gas hydrates. *Nat. Geosci.*, **12**, 407–410.
- Loveday, J.S., Nemes, R.J., Guthrie, M., Belmonte, S.A., Allan, D.R., Klug, D.D., Tse, J.S. and Handa, Y.P. (2001): Stable methane hydrate above 2 GPa and the source of Titan's atmospheric methane. *Nature*, **410**, 661–663.
- Prieto-Ballesteros, O., Kargel, J.S., Fernández-Sampedro, M., Selsis, F., Martínez, E.S. and Hogenboom, D.L. (2005): Evaluation of the possible presence of clathrate hydrates in Europa's icy shell or seafloor. *Icarus*, **177**, 491–505.
- Bouquet, A., Mousis, O., Waite, J.H. and Picaud, S. (2015): Possible evidence for a methane source in Enceladus' ocean. *Geophys. Res. Lett.*, **42**, 1334–1339.