

# 空気ハイドレートおよび窒素・メタン混合ガスハイドレート生成時の ゲスト安定同位体分別

## Stable isotope fractionation of guest gases during the formation of air hydrate and nitrogen + methane mixed-gas hydrate

滝澤 楓<sup>1</sup>, 八久保 晶弘<sup>1</sup>, 竹谷 敏<sup>2</sup>

Kaede Takizawa<sup>1</sup>, Akihiro Hachikubo<sup>1</sup>, Satoshi Takeya<sup>2</sup>

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

空気ハイドレートは南極やグリーンランド氷床に存在し、その包接ガスの窒素同位体比は過去の気候変動解明に利用されている。本研究では、空気が水分子と反応して空気ハイドレートに変化する際の窒素同位体分別を測定し、 $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  がハイドレート相に  $0.16 \pm 0.03\%$  濃縮する傾向を確認した。加えて、メタン+窒素混合系での窒素およびメタンの水素について同様の測定を行った。メタンの水素同位体分別については、ハイドレート中の窒素の割合に依存しないのに対し、窒素同位体分別に関しては、ハイドレート中の窒素の割合が少ないほど  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  がより多く包接される傾向を確認した。

### 1. はじめに

空気ハイドレートは南極やグリーンランド氷床深部で発見されている<sup>1,2)</sup>。そのゲスト分子の起源は積雪中の空隙にあった空気である。降雪後の積雪内の空気は移動可能であるが、圧密によって積雪密度が増加し、氷の中に気泡として空気が閉じ込められる。氷床コア中の気泡の酸素／窒素比は過去の日射量変動等、気候に関する情報を保存していることから、氷床コア解析分野で注目してきた。氷床コア中の気泡は、圧密によってやがて空気ハイドレートに変化する。気泡から空気ハイドレートに遷移する際に、気泡と空気ハイドレートの間にガス分別が生じるため<sup>3)</sup>、そのメカニズムについて詳細な調査が行われている<sup>4,5)</sup>。

ガス組成に関する分別以外にも、例えば同じ窒素でも  $^{14}\text{N}_2$  および  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  のアイソトポログ（同位体分子種）に関する分別（いわゆる安定同位体分別）が同時に起こりうる。後者は中性子が1個多いだけであるが、これらの物理的性質の差がハイドレート構造に包接されやすいかどうかの違いを生じる。ガスハイドレート生成時のゲスト安定同位体分別については、メタン、エタン、二酸化炭素、窒素について調べられており<sup>6-8)</sup>、重い分子ないし軽い分子のどちらが包接されやすいか、はゲストによって異なる。

空気ハイドレートは主として窒素と酸素からな

る混合ガスハイドレートである。複数成分のゲストガスからなる混合ガスハイドレートの場合、ゲスト分子のサイズやハイドレート結晶のケージ（カゴ状構造）サイズに応じて棲み分けや競合が起こる。したがって、ゲスト安定同位体分別に関しては、純ガスハイドレートとは異なる挙動がみられる可能性がある。混合ガスハイドレートでは、それぞれの成分の純ガスハイドレート平衡圧の大小関係に対応して、平衡圧の低い成分がハイドレート相に取り込まれやすい傾向がある。空気ハイドレートでは酸素が、窒素+メタン系ではメタンが包接ガス中に濃縮される。また、結晶構造に関しても、空気ハイドレートは結晶構造Ⅱ型をとるのに対し、窒素ハイドレートは同じ結晶構造Ⅱ型、メタンハイドレートは結晶構造Ⅰ型である。したがって、窒素+メタン混合系ではガス組成に応じてⅠ型、Ⅱ型のどちらかを取りうると考えられる。

本研究では、混合ガスハイドレート形成時におけるゲスト（窒素および水素）安定同位体分別の機構の解明を目的としている。空気（窒素+酸素）ハイドレートおよび窒素+メタン混合ガスハイドレートについて、結晶生成時の窒素同位体分別およびメタンの水素同位体分別を測定した。また、包接ガスおよび包接されずに耐圧容器中に取り残されたガス（残ガス）に関するガス組成分析、および結晶に関するラマン分光分析を実施した。

<sup>1</sup> 北見工業大学

<sup>2</sup> 産業技術総合研究所

Kitami Institute of Technology

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

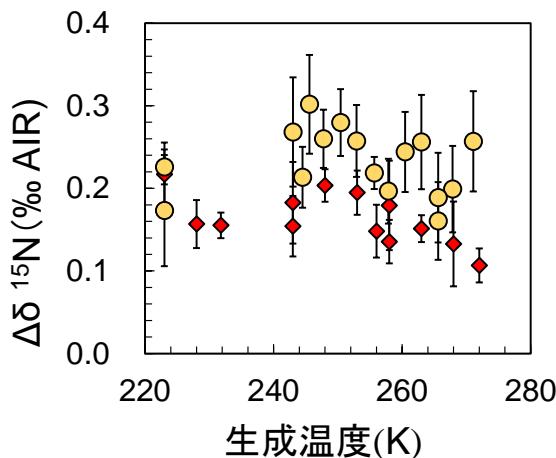


図1 各生成温度における空気および窒素ハイドレート中の窒素同位体分別の測定値  
(本研究: ◇, 窒素ハイドレート<sup>8)</sup>: ○)

## 2. 実験方法

255 K の低温室にて、蒸留水を凍結させた氷からミクロトームで削り出した粉末氷 0.7 g を容量 42 mL の耐圧容器に封入した後、純空気（空気組成、大陽日酸）を耐圧容器内に導入した。その後、任意の温度に設定した精密恒温水槽に耐圧容器を入れ、空気ハイドレート試料を生成した。生成開始後 1~2 日経過したのち、試料の予想平衡圧を下回らないように注意しながら残ガスを採取し、さらに液体窒素温度下で耐圧容器からハイドレート試料を取り出した。包接ガスについては、真空ライン中でハイドレート試料を分解させて得た。残ガス・包接ガスのいずれについても真空ライン中で 1.2 気圧程度に圧力調整した後、シリジンインジェクションで安定同位体質量分析装置およびガスクロマトグラフに導入し、残ガス・包接ガスそれぞれの窒素同位体比およびガス組成を測定した。

窒素+メタン混合ガスハイドレートの場合は、窒素（純度 99.999%，エア・ウォーター）およびメタン（純度 99.99%，高千穂化学工業）を任意組成でそれぞれ導入し、空気ハイドレートの場合と同様の方法でハイドレート試料を生成した。なお、生成温度については精密恒温水槽を用いて 263 K に固定した。その後、空気ハイドレートと同様に試料を採取し、残ガス・包接ガスそれぞれの窒素同位体比、メタンの水素同位体比、およびガス組成を測定した。また、ハイドレート結晶のラマン分光分析を実施し、メタンの C-H 対称伸縮振動モードに対応するラマンピークを観察した。このラマンピークはハイドレート結晶の大小ケージでラマ

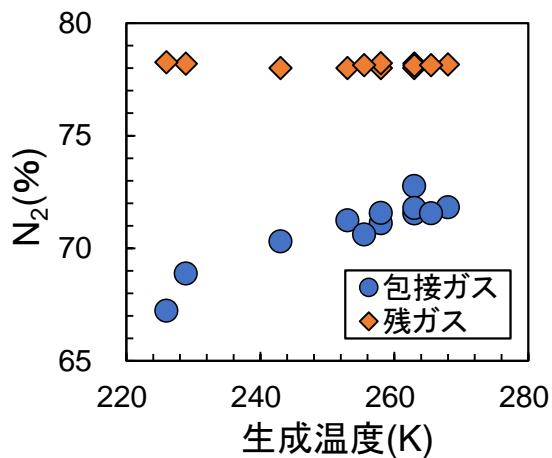


図2 各生成温度における包接ガスおよび残ガス中の窒素組成

ンシフトが異なり、2つに分離してみえるため、これらのピーク面積比からメタンの存在比を求め、結晶構造を推定した。

## 3. 実験結果および考察

空気ハイドレート試料については、223~272 K の温度範囲で計 13 試料を生成した。安定同位体比は  $\delta$  値（標準試料の安定同位体比からの偏差を千分率で表記）で表し、本研究では包接ガスの  $\delta$  値から残ガスの  $\delta$  値を差し引いた値を  $\Delta\delta$  値と定義する。この  $\Delta\delta$  値について、生成温度を横軸にプロットしたグラフを図1に示す。空気ハイドレートの窒素同位体分別は、いずれの温度においても  $\Delta\delta^{15}\text{N}$  が正の値であり、包接ガス相に  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  を濃縮する傾向が示された。 $\Delta\delta^{15}\text{N}$  は  $0.16 \pm 0.03\%$  であり、先行研究<sup>7)</sup>で求められた純粋な窒素ハイドレートの  $\Delta\delta^{15}\text{N}$  である  $0.23 \pm 0.04\%$  と比較するとやや小さい。空気ハイドレート、窒素ハイドレートのいずれについても、この温度範囲では  $\Delta\delta$  値の生成温度依存性はみられず、概ね一定値であることが示された。

これらのガス組成分析の結果を図2に示す。縦軸は窒素組成、横軸は生成温度を表す。生成時に耐圧容器内に導入したガスのほとんどが残ガスとして残存するため、残ガスの窒素組成はほぼ初期ガス組成と同じ 78% で一定である。これに対し、包接ガスの窒素組成は 223 K で 67%，272 K で 71% であり、より低温で包接ガス相に酸素を濃縮しやすい傾向が明らかとなった。この傾向の原因としては、低温になるほど窒素ハイドレートに対する酸素ハイドレートの平衡圧の比が小さくなり、酸素

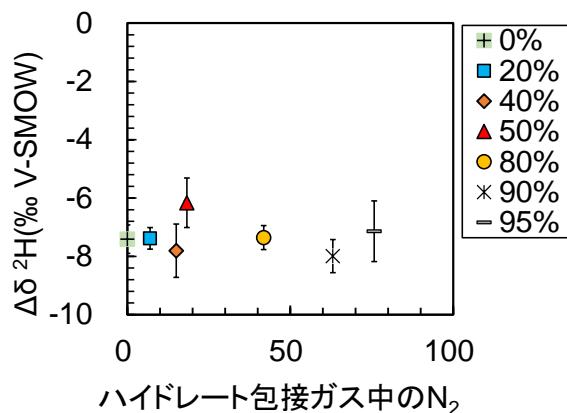


図3 各組成の窒素+メタン混合ガスハイドレートのメタンの水素同位体の測定結果 (0%は純粋なメタンハイドレートの文献値<sup>9)</sup>)

が包接されやすくなるからと考えられる。それにもかかわらず、 $\Delta\delta^{15}\text{N}$  は概ね一定 (図1) であることから、空気ハイドレート中の酸素の濃縮は窒素同位体分別にさほど影響を与えないことが示唆される。

窒素+メタン混合ガスハイドレート試料については、全て 263 K で生成し、実験ごとに窒素・メタン組成を変更することで6試料を得た。ラマン分光分析の結果、C-H 対称伸縮振動モードに相当するラマンピークは、いずれの試料でも大小ケージに対応する2ピークに分離した。大ケージに起因するピークは小ケージのそれよりも明らかに大きいことから、今回生成した窒素+メタン混合ガスハイドレート試料はいずれも結晶構造I型であると推定される。

窒素+メタン混合ガスハイドレートの同位体分析 (メタン $\Delta\delta^2\text{H}$ , 窒素 $\Delta\delta^{15}\text{N}$ ) を包接ガス中の窒素組成に対してプロットした図をそれぞれ図3、図4に示す。凡例はハイドレート生成時の初期ガスの窒素組成である。窒素ハイドレートの平衡圧はメタンハイドレートのそれよりも高く、窒素+メタン混合ガスハイドレートを生成すると、メタンがハイドレート相に優先的に取り込まれ、包接ガス中のメタンは濃縮される傾向にある。凡例にある初期ガスの窒素組成と横軸の包接ガスの窒素組成が大きく食い違っているのはこのためである。

図3から、メタンの水素同位体分別について、包接ガスの窒素組成にかかわらず  $\Delta\delta^2\text{H}$  は -8 ~ -6 ‰ 程度であり、窒素組成が 0% (メタン 100%) の結果<sup>9)</sup>とほぼ変わらない。したがって、包接ガス中の

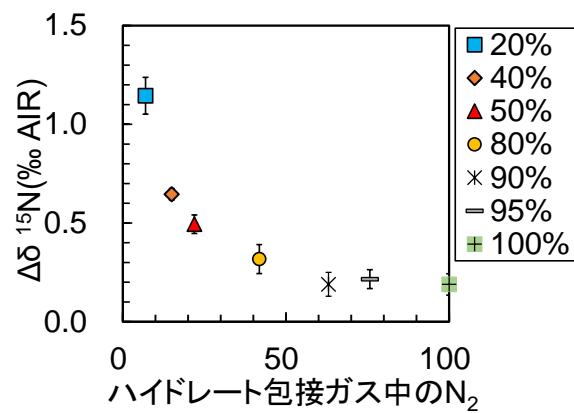


図4 各組成の窒素+メタン混合ガスハイドレートの窒素同位体の測定結果 (100%は純粋な窒素ハイドレートの文献値<sup>8)</sup>)

窒素組成はメタンの水素同位体分別に影響を及ぼさないと結論される。一方、窒素同位体分別については、包接ガス中の窒素組成が小さいほど  $\Delta\delta^{15}\text{N}$  は増加する、つまり  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  が多く包接される傾向を得た (図4)。窒素 100%での $\Delta\delta^{15}\text{N}$ は  $0.23 \pm 0.04\text{‰}$ <sup>8)</sup> であるのに対し、包接ガス中の窒素組成が 7%のケースでは、 $\Delta\delta^{15}\text{N}$  は 1.15‰に達した。

#### 4.まとめ

空気ハイドレート生成時の窒素同位体分別を定量的に明らかにした。包接ガス相は  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  をわずかながら濃縮する傾向があった。 $\Delta\delta^{15}\text{N}$  は  $0.16 \pm 0.03\text{‰}$ で、純粋な窒素ハイドレートで報告されていた差 ( $0.23 \pm 0.04\text{‰}$ ) と比較するとわずかに小さかった。223~272 K の実験温度範囲では、 $\Delta\delta^{15}\text{N}$  の生成温度依存性はないことが確認された。一方、メタン+窒素混合ガスハイドレートを任意の組成で生成し、窒素およびメタンの水素について同様の測定を行った。メタンの水素同位体分別については、ハイドレート中の窒素の割合に依存しないこと、 $\Delta\delta^2\text{H}$  は純粋なメタンハイドレートの水素同位体分別とほぼ同じであることが明らかとなった。これに対し、窒素同位体分別に関しては、窒素の割合が少ないほど  $\Delta\delta^{15}\text{N}$  が増加することがわかった。

**【謝辞】**本研究を遂行するにあたり、科学研究費補助金（基盤研究 C : 22K03712）の助成を受けた。

#### 【参考文献】

- 1) Shoji, H. and Langway, C. Jr. (1982): Air hydrate inclusions

- in fresh ice core. *Nature* **298**, 548–550.
- 2) Shoji, H. and Langway, C. Jr. (1987): Microscopic observations of the air hydrate-bubble. Transformation process in glacier ice. *J. Phys. Colloques*, **48**, C1-551–C1-556.
- 3) Ikeda-Fukazawa, T., Hondoh, T., Fukumura, T., Fukazawa, H. and Mae, S. (2001): Variation in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ratio of occluded air in Dome Fuji antarctic ice. *J. Geophys. Res.* **106**, 17799–17810.
- 4) Huber, C. and Leuenberger, M. (2004): Measurements of isotope and elemental ratios of air from polar ice with a new on-line extraction method. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **5**, Q10002.
- 5) Ohno, H., Lipenkov, V. Y. and Hondoh, T. (2004): Air bubble to clathrate hydrate transformation in polar ice sheets : A reconsideration based on the new data from Dome Fuji ice core. *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L21401.
- 6) Hachikubo, A., Kosaka, T., Kida, M., Krylov, A., Sakagami, H., Minami, H., Takahashi, N. and Shoji, H. (2007): Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L21502.
- 7) Kimura, H., Fuseya, G., Takeya, S. and Hachikubo, A. (2021): Carbon isotope fractionation during the formation of CO<sub>2</sub> hydrate and equilibrium pressures of <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> and <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> hydrates. *Molecules*, **26**, 4215.
- 8) Hachikubo, A., Takizawa, K. and Takeya, S. (2023): Stable isotope fractionation of nitrogen between gas and hydrate phases. *J. Chem. Eng. Data*, **68**, 694–697.
- 9) 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.