

結晶構造 II 型の混合ガスハイドレート生成時のエタン水素同位体分別

Hydrogen isotopic fractionation of ethane at the formation of crystallographic structure II mixed-gas hydrates

松田 純平¹, 八久保 晶弘¹, 小関 貴弘¹, 竹谷 敏²
Jumpei Matsuda¹, Akihiro Hachikubo¹, Takahiro Ozeki¹, Satoshi Takeya²
Corresponding author: hachi@mail.kitami-it.ac.jp (A. Hachikubo)

We report isotopic difference in ethane δD between gas and hydrate phases at the clathrate hydrate formation of ethane-argon systems. Ethane was concentrated into hydrate phase rather than argon. The hydrate of crystallographic structure II formed in the high concentration of argon, whereas the structure I appeared in the low concentration of argon. The isotopic difference in ethane δD between gas and hydrate phases changed according to the crystallographic structure, and the tendency was similar to the methane-ethane system. We proposed that the size of host cages affect the isotopic fractionation of guest molecules.

1. はじめに

ロシアのバイカル湖に天然ガスハイドレートが存在することは広く知られている。通常、メタンハイドレートとエタンハイドレートは双方とも結晶構造 I 型となるが、メタンとエタンの混合ガスハイドレートはエタンの組成によって結晶構造 II 型となる^{1),2)}。ロシアのバイカル湖中央湖盆では、メタン・エタン混合系ガスハイドレートの結晶構造 II 型が発見されており³⁾、それ以来、バイカル湖の南湖盆を含むさまざまな場所で同タイプの結晶が発見・採取されている。多くの場合、エタン組成が数%の結晶構造 I 型とエタン組成 15%程度の結晶構造 II 型が同じ堆積物コアに共存している。異なる結晶構造のガスハイドレートの生成・共存メカニズムに関しては諸説^{4),5)}あるが、結晶構造 I 型の一部が何らかの理由で解離すると同時に、その解離ガスからエタン組成の大きい結晶構造 II 型が再生成した可能性が高い、ということが近年明らかになってきた。

バイカル湖中央湖盆の Kukuy K-2 泥火山で採取された天然ガスハイドレートのエタン水素同位体比に関して、結晶構造 II 型は結晶構造 I 型と比較して 5~20%小さいことが報告されている⁴⁾。同様に、人工的に生成したメタン・エタン系混合ガスハイドレートの解離過程で結晶構造が二次的に生成し、そのエタン水素同位体比が結晶構造 I 型の解離ガスよりも約 15%小さくなることが

明らかになっている⁶⁾。この結果はバイカル湖で得られた知見と調和的であるが、結晶構造 I 型よりも結晶構造 II 型のエタン水素同位体比がより小さくなる理由については未解明である。なお、結晶構造 I 型の純粋なエタンハイドレートのエタン安定同位体分別に関しては、結晶生成時にハイドレートに取り込まれなかったガス（残ガス）相よりハイドレート相の方がエタン水素同位体比が 0.5~1.8%小さいことが報告されている⁷⁾。これではバイカル湖で報告されたエタン水素同位体比の大きな差を説明することができない。

筆者らは、メタン・エタン系混合ガスハイドレート生成時のエタン水素同位体分別の度合いが、結晶構造 I 型で小さく結晶構造 II 型で大きいと考えている。松田ら⁸⁾は、様々なメタン・エタンの混合比でガスハイドレート試料を生成し、ラマン分光分析で結晶構造を確認し、ハイドレート生成時の残ガスと解離ガスそれぞれのガス組成およびエタン水素同位体比を測定し、両者の差を調べた。その結果、結晶構造 I 型に対して結晶構造 II 型のハイドレートの方が水素同位体分別の度合いが大きくなることを確認した。

そこで本研究では、メタンとエタンのゲスト・ホスト相互作用が結晶構造 I 型・II 型のエタン水素同位体分別の大きさに影響を及ぼしているのかどうかを確認するため、結晶構造 II 型のエタン・アルゴン系混合ガスハイドレートを生成し、

¹北見工業大学
Kitami Institute of Technology

²産業技術総合研究所
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

エタン水素同位体比を測定することで、その関連性を確認した。なお、純粋なアルゴンハイドレートは結晶構造 II 型をとるため、そこに少量のエタンを導入することで、結晶構造 II 型のエタン・アルゴン系混合ガスハイドレートを生成することが可能である。

2. サンプルの生成方法および測定方法

-20℃の低温室内で耐圧容器（容積 30 mL）に粉末氷 0.7 g を封入し、液体窒素温度下で容器内を真空引きした後、高純度エタンと高純度アルゴンを任意の組成で導入した。その後、耐圧容器を氷水に浸し、0℃を保つことで粉末氷を徐々に融解させ、融解水とゲストガスを接触させる方法で純度の高い混合ガスハイドレートを生成した。ガス混合比から予想される平衡圧以上で圧力が安定した後、+1℃に設定した恒温水槽に入れることで、0℃のままでは残存する可能性のある氷を全て融解させてガスハイドレートを生成した。内圧が安定してから容器内の残ガスを採取し、その後余剰ガスを排出し、耐圧容器を液体窒素に浸してからガスハイドレート結晶を採取した。

バッチ式反応容器で混合ガスハイドレートを生成する際、容器内体積が有限であることから、結晶の成長段階で時々刻々とガス組成が変化する。本実験では、エタン・アルゴン系に関しては、同じ温度ではアルゴンハイドレートの平衡圧よりもエタンハイドレートの平衡圧の方がかなり低いことから、エタンはハイドレート相に相対的に濃縮され、また結晶成長が進むにつれて残ガス相・ハイドレート相それぞれのエタン組成はともに変化していくと考えられる。耐圧容器のヘッドスペースガス部分の体積と、混合ガスの初期圧力（10 MPa）、水和数（簡単のため、結晶構造 II 型の全てのケージに包接された場合の 5.67 を仮定）から、初期ガス全体の約 3.9% がガスハイドレート結晶に取り込まれる（残り 96.1% は残ガス）と見積もられた。

残ガスについては、容器を真空ラインに接続し、大気圧程度に圧力を調整した。ハイドレートガスについては真空ライン内で結晶試料を解離させることで得た。それぞれのガス試料をシリンジインジェクションにより安定同位体質量分析装置（Delta V, サーマフィッシャーサイエンティフィック）に導入した。エタン・アルゴン系混合系のハイドレート生成実験では、ハイドレートガスが

残ガスよりもエタンリッチになるため、測定対象となるエタンの質量分析装置への導入量が一定の値となるよう、あらかじめガスクロマトグラフ（GC-2014, 島津製作所）でそれぞれのガス組成を求め、シリンジインジェクション量を計算して調節した。

3. 測定結果

図 1 はガスクロマトグラフで求められた、残ガスおよびハイドレートガスの組成分析の結果である。純粋なエタンハイドレートの平衡圧は純粋なアルゴンハイドレートよりもかなり低いため、松田らの結果⁸⁾と同様、ガスハイドレート生成時にアルゴンよりもエタンが優先的に包接される。その結果、残ガス相に対するハイドレート相のエタン組成が図中両軸の 1:1 の点線より上方にプロットされている。

図 2 はハイドレート相のエタン組成が 30.2%, 60.9%, 67.1% の 3 試料から得られた結晶のラマン分光分析の結果である。結晶構造 I 型および II 型に包接されるエタンの C-C 対称伸縮モードのラマンピーク位置はそれぞれ、1000 cm⁻¹ および 991 cm⁻¹ であるため、結晶構造の判別に利用できる^{1),2)}。すなわち、エタン組成 30.2% では結晶構造 II 型、同 67.1% では結晶構造 I 型、同 60.9% では結晶構造 I 型と結晶構造 II 型が混在していることがわかる。同様に、全ての試料についてラマンピークを調べた結果、図 1 に示すように、ハイドレート相のエタン組成が 0~36% まではアルゴンリッチな結晶構造 II 型、同 67% 以上ではエタンリッチな結晶構造 I 型の生成範囲であると考えられる。

図 3 はエタン水素同位体比の残ガス・ハイドレートガス間の差をハイドレート相のエタン組成に対してプロットしたものである。図 1 および図 2 で示したように、エタン高濃度域には結晶構造 I 型の範囲が、エタン低濃度域には結晶構造 II 型の範囲があり、これらの中には結晶構造 I 型と II 型の混合領域が存在する。結晶構造 II 型の範囲（図中□）では水素同位体比の差が 4.2~6.6‰、結晶構造 I 型の範囲（図中○）では -3.0~0.6‰、と明らかな差があり、メタン・エタン系⁸⁾と同様に結晶構造 II 型の範囲で相対的に同位体分別の度合いが大きいことが分かる。このことから、エタンの水素同位体比の差は結晶構造によるものであると考えられる。

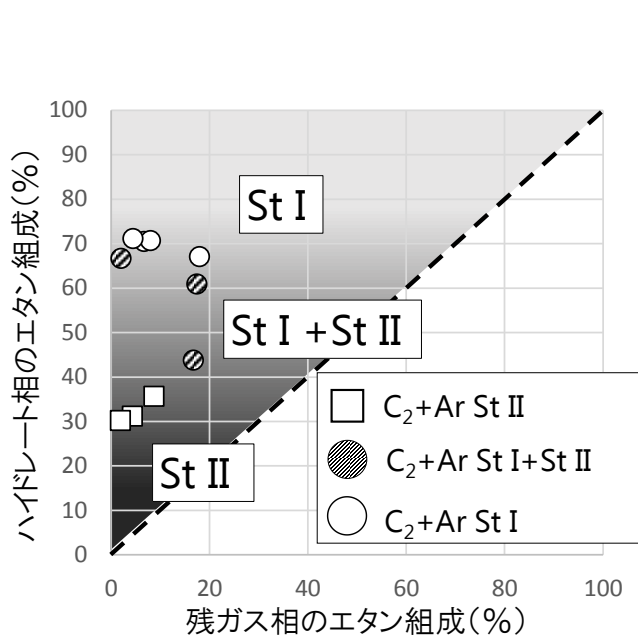


図1 エタン・アルゴン系混合ガスハイドレートのガス組成分析の結果

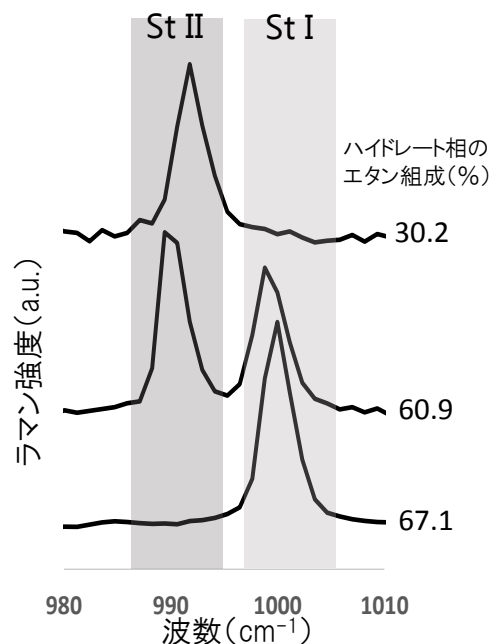


図2 エタン・アルゴン系混合ガスハイドレートのラマン分光分析の結果

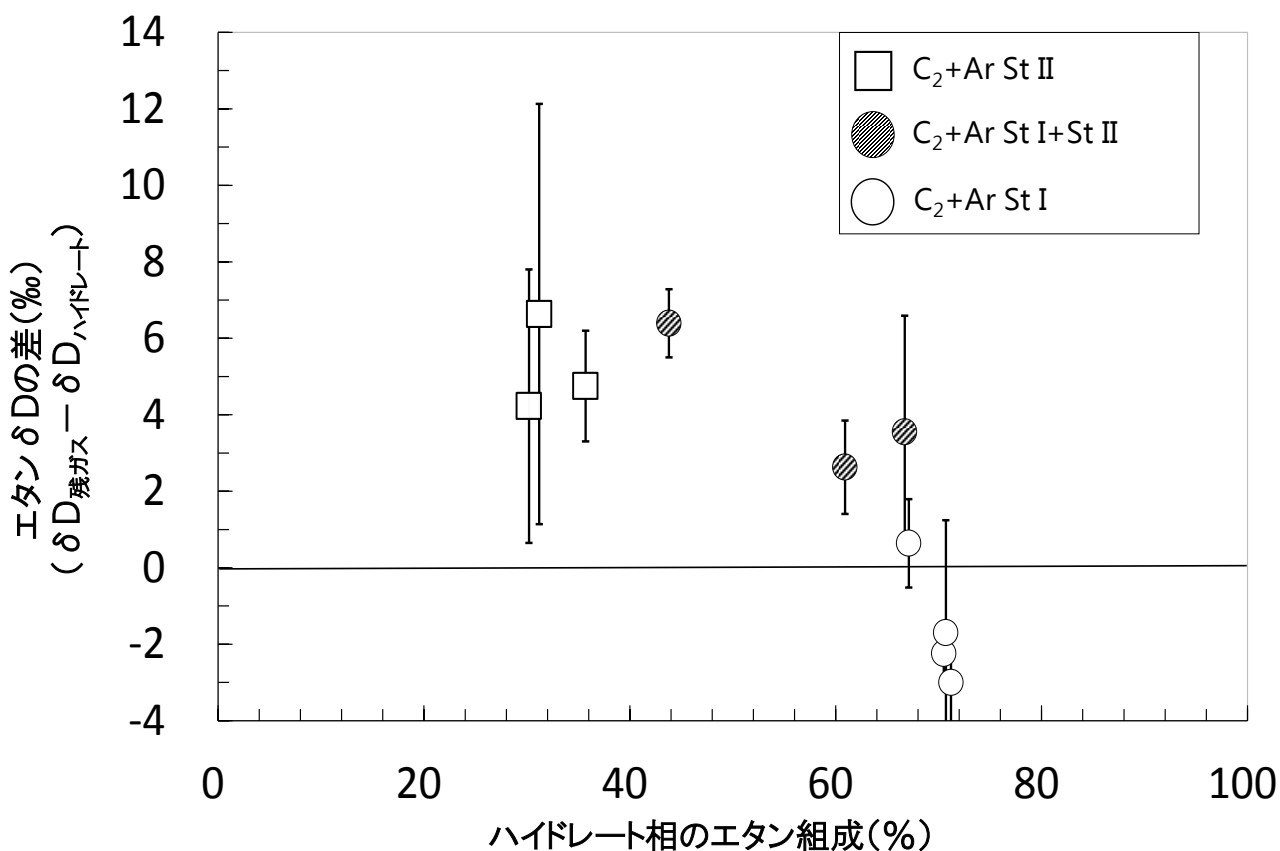


図3 エタン・アルゴン系混合ガスハイドレートのエタン水素同位体比の差

4. 考察およびまとめ

先行研究⁸⁾に引き続き、エタン・アルゴン系においても、結晶構造 I 型と結晶構造 II 型で安定同位体分別の大きさに差がみられた。その理由として、水分子で構成されるケージのサイズと分子径との関係が考えられる。純粋なメタンハイドレートと純粋なエタンハイドレートは、双方とも結晶構造 I 型をとり、特にエタンに関してはほぼ結晶構造 I 型の大ケージにのみ包接される。メタン、エタンそれぞれの大ケージに包接された際のホスト分子とゲスト分子間の距離について検討すると、メタンと比較して分子径の大きいエタンはケージとの距離がより短くなると考えられる。同様に、プロパンハイドレートとイソブタンハイドレートについて考えると、双方とも結晶構造 II 型をとり、かつ大ケージにのみ包接され、また分子径の関係から、プロパンと比較してイソブタンの方がケージとの距離が短くなると考えられる。

これらのことを踏まえて、それぞれのガス混合系における水素同位体分別について検討する。ゲスト・ホスト分子間の距離が相対的に長いメタンハイドレートとプロパンハイドレートの水素同位体分別は、それぞれ約 5‰⁷⁾と約 6‰⁹⁾である。これに対し、ゲスト・ホスト分子間の距離が相対的に短いエタンハイドレートとイソブタンハイドレートの場合、両者とも約 1‰であった⁷⁾。このことから、同じサイズのケージ同士 (14 面体ないし 16 面体) では、ゲストのサイズがカゴに対して小さい、すなわちゲスト・ホスト分子間の距離が長いと、同位体分別の度合いが大きくなると考えられる。

結晶構造 I 型および結晶構造 II 型にそれぞれ包接されたエタンのゲスト・ホスト分子間の距離についても同様に検討すると、結晶構造 I 型の大ケージ (14 面体) に包接されたエタンと比較して、結晶構造 II 型の大ケージ (16 面体) に包接されたエタンの方が、ゲスト・ホスト分子間の距離が長い。したがって、前述の他の軽炭化水素と同様、より大きいサイズのケージに包接された場合にゲストの水素同位体分別は大きくなる、と考えられる。

【引用文献】

- 1) Subramanian, S., Kini, R. A., Dec, S. F. and Sloan Jr., E. D., 2000a: Evidence of structure II hydrate formation from methane + ethane mixtures, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 1981-1999.
- 2) Subramanian, S., Ballard, A. L., Kini, R. A., Dec, S. F. and Sloan Jr., E. D., 2000b: Structural transitions in methane + ethane gas hydrates — Part I: upper transition point and applications, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5763-5771.
- 3) Kida, M., Khlystov, O., Zemskaya, T., Takahashi, N., Minami, H., Sakagami, H., *et al.*, 2006: Coexistence of structure I and II gas hydrates in Lake Baikal suggesting gas sources from microbial and thermogenic origin, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L24603, doi:10.1029/2006GL028296.
- 4) Hachikubo, A., Khlystov, O., Manakov, A., Kida, M., Krylov, A., Sakagami, H., *et al.*, 2009: Model of formation of double structure gas hydrates in Lake Baikal based on isotopic data, *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L18504, doi:10.1029/2009GL39805.
- 5) Manakov, A. Yu., Khlystov, O. M., Hachikubo, A. and Ogienko, A. G., 2013: A physicochemical model for the formation of gas hydrates of different structural types in K-2 mud volcano (Kukui Canyon, Lake Baikal). *Russ. Geol. Geophys.*, **54**, 475-482.
- 6) 太田有香, 八久保晶弘, 竹谷敏, 2016: メタン・エタン混合ガスハイドレート解離時のエタン安定同位体分別. 北海道の雪氷, **35**, 99-102.
- 7) Hachikubo, A., Kosaka, T., Kida, M., Krylov, A., Sakagami, H., Minami, H., *et al.*, 2007: Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases, *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L21502, doi:10.1029/2007GL030557.
- 8) 松田純平, 八久保晶弘, 竹谷敏, 2018: メタン・エタン系混合ガスハイドレートのエタン水素同位体分別の結晶構造依存性, 北海道の雪氷, **37**, 27-30.
- 9) 二階堂亜美, 松田純平, 八久保晶弘, 竹谷敏, 2018: プロパンおよびイソブタンハイドレート生成時の水素安定同位体分別, 雪氷研究大会 (2018・札幌) 講演要旨集, p158