

## 論文

# 細孔中に生成したメタンハイドレートの熱分析 およびメタン安定同位体分析

太田 有 香<sup>1</sup>, 八久保晶弘<sup>2\*</sup>, 竹 谷 敏<sup>3</sup>

## 要 旨

海底堆積物中に存在する珪藻のような、大きな比表面積を有するサブミクロンオーダーの細孔は、メタンハイドレートの生成・解離過程に影響を及ぼすと考えられる。本研究では、シリカゲルおよび珪藻土の細孔中にメタンハイドレートを人工的に生成し、生成時のメタン安定同位体分析を実施するとともに、熱分析により解離過程を観察した。細孔中のメタンハイドレートがメタンガスと氷に分解する際の解離熱は、バルクのメタンハイドレートより約15%小さかった。また、メタンハイドレート生成時の炭素・水素安定同位体分別について調べたところ、ハイドレート相の $\delta D$ はガス相と比較して $5.5 \pm 0.8\%$ 小さく、バルクのメタンハイドレートに関する先行研究(Hachikubo *et al.*, 2007)の結果と一致した。一方、ハイドレート相の $\delta^{13}C$ はガス相と比較して $1.1 \pm 0.6\%$ 大きくなり、バルクのメタンハイドレートとは異なる結果を得た。

キーワード：メタンハイドレート, シリカゲル, 珪藻土, 解離熱, 安定同位体

Key words: methane hydrate, silica gel, diatomaceous earth, dissociation heat, stable isotope

## 1. はじめに

メタンハイドレート(MH)は、ホスト分子としての水分子の水素結合ネットワークによって形成されたカゴ状構造にメタン分子を包接した包接水和物で、低温・高圧条件下で安定な氷状の結晶である。世界各地の大陸斜面の海底で発見されているメタン湧出域では、堆積層深部から供給されるメタンが海底断層や泥火山、ガスチムニー(堆積層中の流体の通り道)等を通じて海底面上にガスブルーム(音響探査で可視化される、ガス気泡で構成される柱状構造)を出現させる。こうした海底表層部では、メタンと海水(ないし堆積物間隙

水)の存在、および低温高圧条件が揃うため、天然MHが生成される(Milkov and Sassen, 2002; 松本, 2009)。海底堆積物に含まれる珪藻はサブミクロンオーダーの穴が無数に空いている多孔質体であり、その細孔の存在がMHの核生成を助長する可能性が指摘されている(Kraemer *et al.*, 2000)。MH含有堆積物の鉱物組成の約半分が珪藻由来のオパールAであった、との報告もある(Bahk *et al.*, 2013)。一方、Handa and Stupin (1992)は細孔半径7.0nmのシリカゲル中に生成したMHの平衡圧がバルクMHの場合の1.2~2倍も高くなるとの結果を得た。また、Uchida *et al.* (2002)は直径4~100nmの細孔をもつ多孔質ガラス中にMHを生成し、バルクMHとの平衡温度の差が細孔径に反比例すること、および細孔径が100nmの場合の平衡圧はバルクMHのそれにかかなり近づくことを示した。これらの実験結果は、より微細な孔隙の存在がMH平衡圧を低温高圧側にシフトさせ、MHが生成しにくくなること

1 北見工業大学大学院工学研究科

〒090-8507 北見市公園町165

2 北見工業大学環境・エネルギー研究推進センター

〒090-8507 北見市公園町165

3 産業技術総合研究所

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第五

\* 連絡先: hachi@mail.kitami-it.ac.jp

を意味する。電子顕微鏡で観察される海底堆積物中の珪藻の細孔径はサブミクロンオーダーであるが、種によっては数 10 nm の細孔径を持つものもあり、比表面積が  $1 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$  を超えることもある (例えば, Lim *et al.*, 2015)。したがって、堆積物粒子の細孔が天然 MH の生成過程に及ぼす影響を明らかにすることは重要である。

細孔中に生成した MH はバルク MH と同じ結晶構造で立方晶 I 型構造 (空間群:  $Pm\bar{3}n$ , 格子定数: 1.2 nm) をとると考えられるが (例えば, Liang *et al.*, 2011), その物性値はバルク MH のそれといくらか異なる。例えば、メタン分子に対する水分子の個数比を表わす MH の水和数は、前述の細孔半径 7.0 nm のシリカゲル中に生成した MH で 5.94 (Handa and Stupin, 1992) と見積もられているのに対し、バルク MH の水和数は  $6.00 \pm 0.01$  (Handa, 1986) と報告されている。このシリカゲル中の MH に関する、MH からメタンと氷への解離熱、およびメタンと水への解離熱はそれぞれ、 $15.83 \text{ kJ mol}^{-1}$  と  $45.92 \text{ kJ mol}^{-1}$  である (Handa and Stupin, 1992)。これらの値は、Handa (1986) が報告しているバルク MH の解離熱 (それぞれ  $18.13 \pm 0.27 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $54.19 \pm 0.28 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) より小さい。なお、珪藻の存在する堆積物混じりの天然環境を模した条件下での MH 解離熱の測定例は、上記の例を除いて他に存在しない。

その他、MH の生成時には、ホスト分子である水の安定同位体分別 (Maekawa, 2004)、ゲスト分子であるメタンの安定同位体分別 (Hachikubo *et al.*, 2007) が報告されている。メタンの安定同位体比そのものは、海底堆積物の浅層でメタン生成菌が  $\text{CO}_2$  を還元して生成した微生物起源メタンか、あるいは深層で有機物が地熱により分解して生成した熱分解起源メタンか、を知る指標として用いられる (例えば, Bernard *et al.*, 1976; Whiticar, 1999)。MH 生成時のメタンの安定同位体分別では、MH は水素同位体比の小さいメタン分子をハイドレート相に優先的に包接する一方、炭素同位体比についてはガス相とハイドレート相で違いはみられず、顕著な安定同位体分別はないとされている。上記のメタン水素同位体分別は、ガス起源の推定に影響を与えるほど大きなものではないと結論されているが (Hachikubo *et al.*, 2007)、天然

MH と堆積物ガス中のメタンとの間の安定同位体比の差は、天然 MH が現在の周囲に存在するメタンを包接して生成した比較的新しい結晶なのか、あるいは生成後に周囲のメタン安定同位体比が時間経過により変化した古い結晶なのか、など生成年代を議論するための判断材料の一つになりうる。例えば、Hachikubo *et al.* (2010) はオホーツク海北東沖で採取された天然 MH と周囲の堆積物ガス中のメタンの安定同位体比を詳細に調べ、ガス相とハイドレート相との間の水素同位体比の差から、天然 MH が現在の堆積物中のメタンを起源とするか否かをガス湧出域毎に論じている。しかしながら、堆積物粒子の細孔が MH の物性を変化させることで、こうしたメタン安定同位体分別過程に及ぼす影響は明らかでない。

本研究では、珪藻のような大きな比表面積を有する細孔が、MH の生成・解離過程に及ぼす影響を明らかにするため、細孔の存在が MH 熱物性および結晶生成時のメタン安定同位体分別に与える影響を調べた。先行研究 (Handa and Stupin, 1992) の実験をベースにシリカゲルおよび珪藻土の細孔中に MH を生成し、メタンの炭素・水素安定同位体比の測定を行なった。また、その MH 試料を熱量計内で昇温させ、結晶の解離過程を観察し、解離熱を求めた。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の生成

細孔を有する 2 種類の物質 (シリカゲルおよび珪藻土、いずれも Sigma-Aldrich 製) を試料生成に用いた。前者は細孔直径 15.0 nm であるが、後者については不明であるため、いずれの試料についても比表面積をガス吸着法により測定した。用いた測定装置は積雪比表面積測定用の自作の測定系 (Hachikubo *et al.*, 2014) であり、吸着ガスには積雪等で用いられるメタンではなく、大きな比表面積 (おおむね  $10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$  以上) の試料の測定に向いている窒素を代わりに用いた。また、珪藻土については電界放出形走査電子顕微鏡 (JSM-7400F, 日本電子製) による細孔の観察も合わせて行なった。

まず、乾燥させたシリカゲル 3 g を耐圧容器 (容積 30 mL) に入れ、常温の飽和水蒸気圧下に数日

間置くことで水蒸気を十分に吸着させた。また珪藻土の場合は、予め乾燥させた珪藻土 3 g とマイクロトームで削りだした微粉末氷 0.6 g (平均粒径  $50\text{ }\mu\text{m}$ ) を  $-20^{\circ}\text{C}$  の耐圧容器内で十分に混合した。これらの容器を液体窒素温度で真空引きした後、メタンで約 10 MPa に加圧し、 $0^{\circ}\text{C}$  環境下で水を徐々に融解させ、細孔中に MH を生成した。このように、ゆっくりと水を融解させることで融解水とメタンを接触させる方法では、純度の高い MH を生成することができる (例えば Stern *et al.*, 1996)。用いたメタンは純度 99.99% の高千穂化学工業製であり、炭素・水素安定同位体比が僅かに異なる 2 種類のポンプを使用した。MH 平衡圧以上で圧力が安定した後、耐圧容器の温度を  $+1^{\circ}\text{C}$  に制御し、残存する可能性のある水を全て融解させて MH にした。その後、耐圧容器内に残ったメタン (残ガス) を別の耐圧容器に採取し、MH 結晶については液体窒素温度で採取・保存した。

## 2.2 熱分析

熱分析には低温・高圧対応型熱量計 (BT2.15, Setaram 製) を用いた。基本的な分析手順については、八久保ら (2009) と同様である。まず、1 日かけて約  $-180^{\circ}\text{C}$  まで熱量計内部を冷却させ、0.9–1.7 g の試料を封入した専用の小型耐圧容器 (容積 3.7 mL) を熱量計にセットした。小型耐圧容器は常温の別の耐圧容器 (容積 150 mL) と圧力計 (AP-10S, Keyence 製, 精度  $5 \times 10^{-4}$  MPa) に接続し、系内を真空引きした。シリカゲル試料の場合、 $-140^{\circ}\text{C}$  で内圧が約 0.005 MPa である先行研究 (Handa and Stupin, 1992) との比較のため、 $-150^{\circ}\text{C}$  で内圧が同程度となるよう、系内にメタンを導入した。その後、 $0.15^{\circ}\text{C min}^{-1}$  の昇温速度で常温まで約 1 日かけて昇温し、MH を解離させた。この昇温時の小型耐圧容器の温度・圧力、および熱量計のヒートブロックから容器に出入りする熱流量を測定した。MH の解離熱に相当するピークを時間積分して解離熱を、またガスの温度・圧力・体積から理想気体の状態方程式を用いて解離ガス量をそれぞれ求め、細孔中に生成した MH の解離熱 [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] を算出した。理想気体と実在気体との差については、第 2 ビリアル係数 (日本化学会, 2004) を用いて補正した。なお、MH の解離熱ピーク面積の検出限界は  $0.2\text{ J}$  であり、またバ

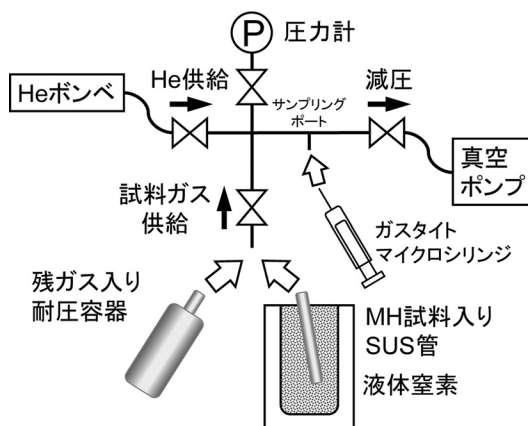


図 1 真空ライン配管図。

ルクの MH 試料を計 20 回測定して得られた解離熱の測定精度は、 $\pm 0.3\text{ kJ mol}^{-1}$  と見積もられている。最後に、熱量測定後の試料については  $150^{\circ}\text{C}$  で乾燥させ、乾燥前後の重量測定により、元の試料の含水率を求めた。

## 2.3 ラマン分光分析

試料中に MH 結晶が生成していることを確認するために、ラマン分光光度計 (RMP-210, 日本分光製) を用いて MH 結晶のラマン分光分析を実施した。本装置はグリーンレーザー (Nd: YAG レーザー, 波長  $532\text{ nm}$ , 出力  $100\text{ mW}$ ) を光源とし、光学配置はシングルモノクロメータ (焦点距離  $30\text{ cm}$ ),  $1800\text{ gr mm}^{-1}$  の回折格子が使用され、波数分解能は約  $0.9\text{ cm}^{-1}$ , スリット幅は  $14\text{ }\mu\text{m}$  に設定され、検出器には CCD が用いられている。測定時には、試料温度を  $-190^{\circ}\text{C}$  に保ち、露光時間  $60\text{ 秒} \times 10$  回の積算を行なった。メタン分子の C-H 対称伸縮振動モードによるピークがみられる、ラマンシフト  $2900\text{ cm}^{-1}$  付近を中心にラマンスペクトルを記録した。また、試料測定毎にポリプロピレン標準試料の  $1460\text{ cm}^{-1}$  ピークを参照することで波数校正を行ない、随時ネオン輝線を用いて波数を確認した。

## 2.4 メタン安定同位体分析

MH 試料生成時の残ガスおよび解離ガス試料については、以下のように真空ライン (図 1) を用いて安定同位体分析用の試料ガスを採取した。真空ラインは外径  $1/4$  インチの SUS 管と複数の Swagelok バルブで構成され、ヘリウムポンプ・圧力計・真



空ポンプがそれぞれ接続されている。残ガスの場合、この真空ラインに残ガスの入った耐圧容器を接続し、ガス試料を拡散させて大気圧程度に減圧した。一方、解離ガスの場合、液体窒素温度下で長さ 10 cm の SUS 管 (容積 1.3 mL) に MH 試料を充填し、温度を保ったまま真空ラインに接続し、MH 試料に混じった液体窒素や液化メタンを脱気・蒸発させた後、約 70℃ まで約 3 分間加熱し、MH 試料を解離させた。解離ガス量が少なく真空ライン内が大気圧に満たない場合は、ヘリウムを真空ライン中に導入して大気圧程度に調整した。真空ラインに組み込まれた、シリコンゴムをセプタムとするサンプリングポートから、ガスタイトマイクロシリンジを用いて試料ガスを採取した。

なお、MH 解離過程でメタンの一部が細孔中に再吸着することでガス試料の安定同位体比が変化するというおそれがあるため、以下の検証実験を実施した。試料生成手順でメタン加圧過程のみを省いた試料を準備し、MH 試料と全く同様のガス採取方法を適用した。試料を加熱する過程で、既知の安定同位体比のメタンをライン中に導入し、水分を含んだ状態の多孔質試料を大気圧のメタンにさらした。また、水分を全く含まない状態の多孔質試料でも同様の実験を行なった。

これらを連続フロー型安定同位体質量分析装置 (Delta V, Thermo Fisher Scientific 製) に導入し、それぞれのメタン炭素・水素安定同位体比を測定した。安定同位体比の表記については、国際標準試料 (炭素については V-PDB, 水素については V-SMOW) からの偏差を千分率で表し、炭素同位体比を  $\delta^{13}\text{C}$ 、水素同位体比を  $\delta\text{D}$  とした。測定精度は  $\delta^{13}\text{C}$  で  $\pm 0.1\%$ 、 $\delta\text{D}$  で  $\pm 0.6\%$  である。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 多孔質媒体の比表面積および試料の含水率

ガス吸着法によって測定された比表面積は、シリカゲルで  $2.75 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ 、珪藻土で  $0.78 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$  だった。シリカゲルは細孔直径 150 nm の多孔質体であり、メーカーで公表されている比表面積  $3.00 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$  と、本研究のガス吸着法で求めた比表面積とは良い一致を示している。一方、珪藻土の比表面積はシリカゲルの比表面積の 3 割程度であった。細孔直径を真球状の孔

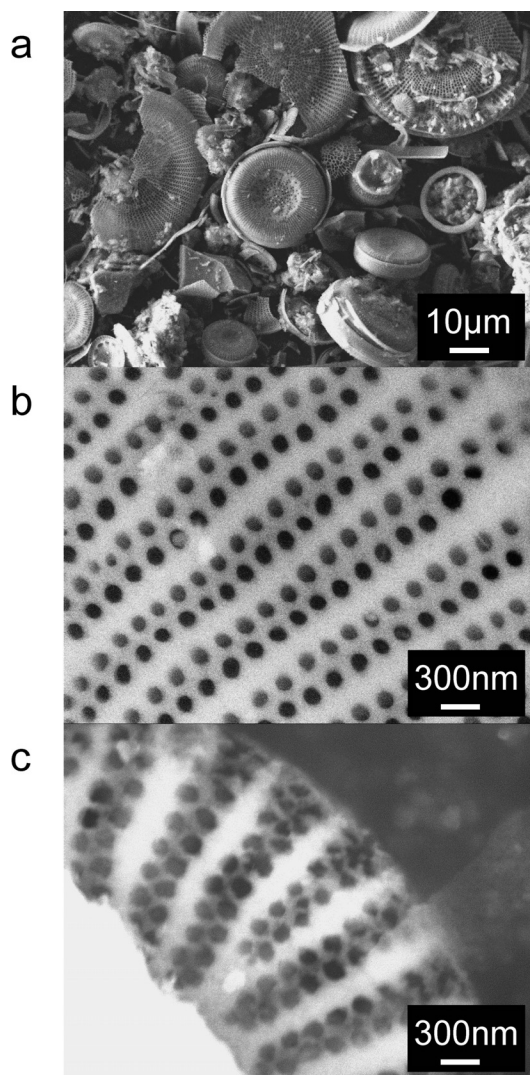


図 2 本実験で用いた珪藻土の電子顕微鏡写真。(a) は 1,000 倍、(b) および (c) は 33,000 倍。

隙の集合体と仮定して、この比表面積測定値から細孔直径を計算すると 35 nm となる。実験に使用した珪藻土の電子顕微鏡写真を図 2 に示す。珪藻の遺骸には規則正しく並んだ微細な細孔が観察され、そのサイズは種によって異なるものの、小さいものでは直径 100 nm 以下であった。

シリカゲルについては、計 4 回の一連の測定 (ラマン分光分析・熱分析・メタン安定同位体分析) を実施した。熱量測定後の重量測定による試料の含水率は  $48.3 \pm 4.5\%$  であり、試料の約半分近く

の重量が細孔中に吸着した水であったことを示している。一方、珪藻土については計 2 回の測定を実施し、含水率は 16.2% および 21.8% であった。試料生成時の配合比から予想される含水率は 16.7% であり、後者については試料中の水分分布の不均一性によるものと考えられる。

### 3.2 細孔中の MH の解離過程および解離熱

熱分析の結果の一例を図 3 に示す。グラフ中の熱流量については、負方向が吸熱を表わし、MH の解離熱および水の融解熱はいずれも負方向のピークとなる。本研究のシリカゲル試料に関する、MH および水を合わせた吸熱ピークは珪藻土試料のそれと比較してかなり大きめであるが、これはシリカゲル試料の含水率が珪藻土試料の 2.5 ~ 3 倍であることに加え、珪藻土試料は比較的低密度であり、熱量測定時に相対的に少なめに耐圧容器に封入されたことが原因と考えられる。

次に、本研究とほぼ同様のシリカゲルを用いた先行研究 (Handa and Stupin, 1992) と比較すると、シリカゲルの場合は双方とも  $-100^{\circ}\text{C} \sim -90^{\circ}\text{C}$  付近で MH の解離が始まり、吸熱ピークとともに耐圧容器内の圧力が上昇している。先行研究では MH 解離に対応するピークが 2 つに別れており、低温側 ( $-82^{\circ}\text{C}$ ) がシリカゲル細孔中の MH の解離、高温側 ( $-62^{\circ}\text{C}$ ) がバルクの MH の解離と解釈されている。本研究の試料ではバルク MH の解離に対応するピークは観察されず、バルク MH の解離ピークの検出限界が約 0.2 J、および細孔中 MH のピークが約 20 J であることから、バルク MH は細孔中 MH の 1% 以下であると見積もられ、試料中にはほぼ存在しなかったことがわかる。また、 $-50^{\circ}\text{C}$  付近以上の温度域でも、細孔中の水により抑制された MH の解離とみられる吸熱および圧力上昇が続いている。 $-10^{\circ}\text{C}$  付近で圧力上昇は止まり、一方で熱流量は負方向に増大して  $0^{\circ}\text{C}$  付近での水の融解熱ピークに至っている。先行研究ではバルク水の小さな融解ピークが  $0^{\circ}\text{C}$  に達した直後にみられるが、本研究の試料では確認されていない。これらのことから、先行研究ではシリカゲル表面にバルク MH およびバルク水がいくらか存在していたのに対し、本研究ではほぼ全ての水がシリカゲル細孔中でハイドレート化していた、と解釈される。

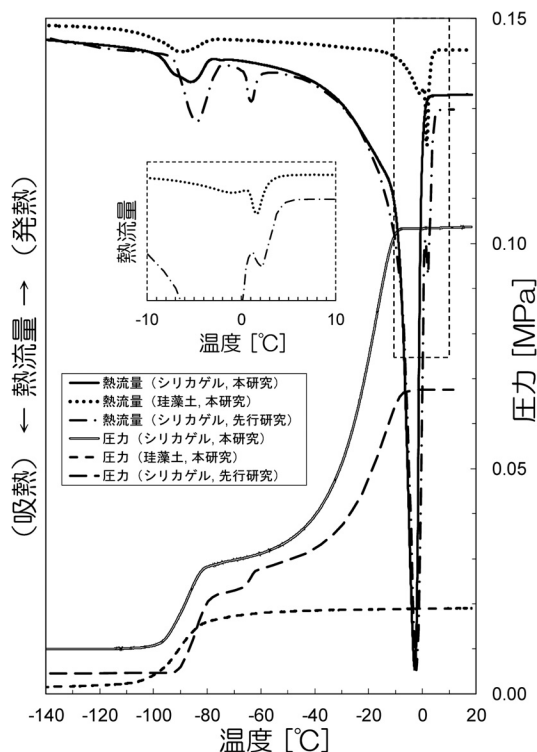


図 3 細孔中に生成した MH の解離過程における熱流量および圧力の温度による変化。先行研究は Handa and stupin (1992)。図中の点線棒は  $0^{\circ}\text{C}$  近辺のバルク水の融解ピーク（先行研究および本研究の珪藻土試料）の拡大図。

一方、珪藻土の場合はシリカゲルと同様、 $-90^{\circ}\text{C}$  付近に MH の解離ピークがみられるが、 $-50^{\circ}\text{C}$  付近以上の温度域における、MH の解離ピークや圧力上昇は観察されなかった。すなわち、珪藻土の細孔はシリカゲルの細孔よりも大きいため、細孔中の MH は  $-80^{\circ}\text{C}$  付近であらかた解離したものと考えられる。また、この細孔のサイズ効果から、珪藻土の MH の解離ピーク温度はシリカゲルの MH の解離ピーク温度より高いことが予想されるが、実際には僅かに逆転している。これは図 3 で示されるように、MH 解離時のシリカゲル試料の試料雰囲気圧力が高い (約 0.01 MPa) ため、圧力効果によりピーク温度が高温側にシフトしたことが原因とみられる。図 3 を詳細に検討していくと、珪藻土の MH は  $-110^{\circ}\text{C}$  付近から圧力が増加しているのに対し、シリカゲルの MH はこれよりやや遅れて、 $-100^{\circ}\text{C} \sim -95^{\circ}\text{C}$  付近から圧力が増

加している。また、細孔中 MH の解離終了とともに圧力増加が緩やかになる温度は、珪藻土の MH ではシリカゲルの MH より低温である。熱流量変化を時間積分して得られる細孔中 MH の解離熱は、珪藻土の MH で  $21.1 \text{ J}$  ( $-133^\circ\text{C} \sim -53^\circ\text{C}$  の温度範囲で解離熱ピークを時間積分)、シリカゲルの MH で  $20.4 \text{ J}$  ( $-117^\circ\text{C} \sim -70^\circ\text{C}$  の温度範囲で同様に時間積分) であり、解離ピークのサイズは同じ規模である。すなわち、シリカゲルの細孔中 MH の解離ピークが高温側に数  $^\circ\text{C}$  ずれているのは、僅かなメタンの存在によっていくらか解離しにくくなっていることが原因、と推察される。なお、水の融点降下に及ぼす細孔の効果は  $-20^\circ\text{C}$  付近から現れ、水の融解ピークは珪藻土の細孔によって融点が低下した水、およびバルク水の 2 つに分かれている。

細孔径の減少とともに、細孔内部の水の融点は低下することが知られている (例えば, Handa *et al.*, 1992)。昇温測定で得られる融解熱のピーク温度は実際の融点よりも高くなり、また試料重量にも依存するため解釈には注意が必要であるが、水の融解熱のピーク温度は珪藻土試料のバルク水 ( $+1.6^\circ\text{C}$ )、珪藻土試料の細孔中の水 ( $-1.0^\circ\text{C}$ )、シリカゲル試料の細孔中の水 ( $-2.8^\circ\text{C}$ )、の順に並んでいる。このことは、細孔の比表面積の大小関係にも対応していると考えられる。

前述の細孔中 MH の解離熱を解離ガス量で除して求められる、解離ガス  $1 \text{ mol}$  当たりの細孔中 MH の解離熱 (MH からメタンガスと水へ解離) は、シリカゲル試料では  $15.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、珪藻土試料では  $15.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  の値を得た。いずれも、シリカゲルを用いた文献値である  $15.83 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Handa and Stupin, 1992) に近い。これらの値はバルク MH の解離熱 ( $18.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Handa, 1986) より約 15 % 小さく、Handa and Stupin (1992) が指摘しているように、細孔中の MH がバルクのそれに対し熱力学的に不安定であることを示唆している。また、比表面積が  $(0.78 \sim 2.75) \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$  の範囲、すなわち細孔直径に換算して  $15 \sim 35 \text{ nm}$  の範囲では解離熱に差がみられないことがわかった。

### 3.3 細孔中の MH のラマンスペクトル

シリカゲル入り MH 試料のラマンシフト  $2900 \text{ cm}^{-1}$  付近のラマンスペクトルを図 4 に示す。通

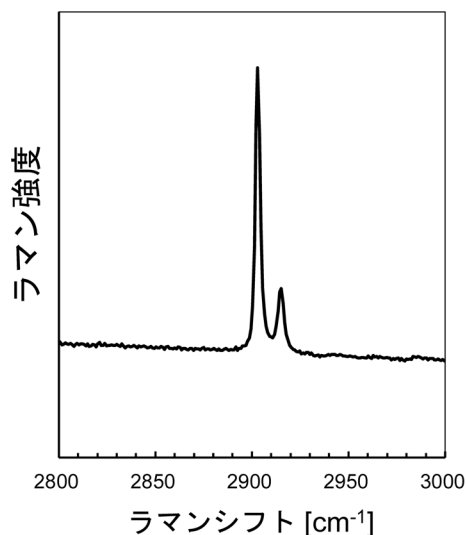


図 4 シリカゲル細孔中に生成した MH のメタン分子の C-H 対称伸縮振動モードによるラマンピーク。

常の MH では、水分子の O-H 伸縮振動によるピークのテーリングによって図 4 のベースラインは右肩上がりになるのに対し、逆にわずかに左肩上がりになっているのは、シリカゲルそのもののラマンスペクトルの影響とみられる。バルク MH と同様に、メタン分子の C-H 対称伸縮振動モードに起因するピークがラマンシフト  $2903 \text{ cm}^{-1}$ 、および  $2914 \text{ cm}^{-1}$  の 2 つに分かれ (例えば, Sum *et al.*, 1997)、シリカゲル細孔中での MH の生成を示している。ラマンシフト  $2903 \text{ cm}^{-1}$  のピークは結晶構造 I 型の大ケージ、 $2914 \text{ cm}^{-1}$  のピークは小ケージにそれぞれ包接されたメタンによるものである。結晶構造 I 型における大小ケージの個数比は 3:1 であり、全てのケージにメタンが包接された場合 ( $8\text{CH}_4 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ ) の水和数は 5.75 である。しかしながら、実際には空のケージが存在する方が熱力学的に安定であり、5.75 より大きい水和数となる。図 4 について Voigt 関数でピークフィッティングを行なうことで、ピーク面積比すなわち大・小ケージに包接されたメタンの存在比を求め、これに熱力学モデルを援用することで (Sum *et al.*, 1997; Uchida *et al.*, 1999)、MH 結晶の水和数を求めた。シリカゲル細孔中の MH 試料の場合、水和数は  $6.00 \pm 0.03$  と推定された。この値はバル



ク MH 試料のものとほとんど違いがなく、例えばラマンピーク面積比から求められた, Sum *et al.* (1997) による MH 水和数の報告値は  $6.04 \pm 0.03$  である。また、熱量計を用いて全く異なる原理で求められた, Handa (1986) による報告値は  $6.00 \pm 0.01$  である。なお、珪藻土と粉末氷を混ぜて生成した MH については、珪藻土由来と考えられる蛍光のために、メタンのラマンピークがバックグラウンドに埋もれ、観察できなかった。したがって、細孔中の MH がバルクのそれに対し熱力学的に不安定であるが、水和数についてはバルク MH と変わらないことがわかった。

### 3.4 細孔中の MH 生成時のメタン安定同位体分別

MH 試料生成時のハイドレート相、残ガス相および初期ガスそれぞれのメタン炭素・水素同位体比の関係を図 5 に示す。実験に用いた 2 種類のメタンをそれぞれ、初期ガス A ( $\delta^{13}\text{C}$ :  $-42.0\%$ ,  $\delta\text{D}$ :  $-166.6\%$ ), 初期ガス B ( $\delta^{13}\text{C}$ :  $-43.2\%$ ,  $\delta\text{D}$ :  $-182.2\%$ ) とする。多少のばらつきはあるもの、A 群・B 群ともにハイドレート相は残ガス相よりも  $\delta^{13}\text{C}$  で  $1.1 \pm 0.6\%$  大きく、 $\delta\text{D}$  は  $5.5 \pm 0.8\%$  小さくなった。なお、初期ガスとハイドレート相との差と比較して、初期ガスと残ガス相との差が小さい理由は、試料生成時の初期圧力約 10 MPa に対し、MH 生成による圧力低下がシリカゲル試料で約 1 MPa、珪藻土試料で 0.4 MPa と相対的に小さく、マスバランス的に残ガスの安定同位体比が初期ガスのそれからほとんど変化しなかったことに起因する。Hachikubo *et al.* (2007) は、バルク MH の生成過程でハイドレート相のメタン  $\delta\text{D}$  は残ガス相のそれよりも数%小さくなる一方、メタン  $\delta^{13}\text{C}$  では分別はみられないと報告している。本研究においては、メタンの水素同位体分別 ( $\delta\text{D}$ ) に関してはバルク MH、細孔中の MH ともに先行研究と違いはみられない。しかし本研究において、シリカゲルと珪藻土ともに細孔中の MH では  $\delta^{13}\text{C}$  の大きい、重いメタン ( $^{13}\text{CH}_4$ ) がわずかながらハイドレート相に入りやすくなることが示された。

メタンの水素同位体分別に関しては、その差は  $\delta\text{D}$  で数%程度とわずかではあるが、MH 生成時に  $\text{CH}_3\text{D}$  は残ガス相に取り残され、結晶には相対的に  $\text{CH}_4$  を取り込みやすいと考えられる。この

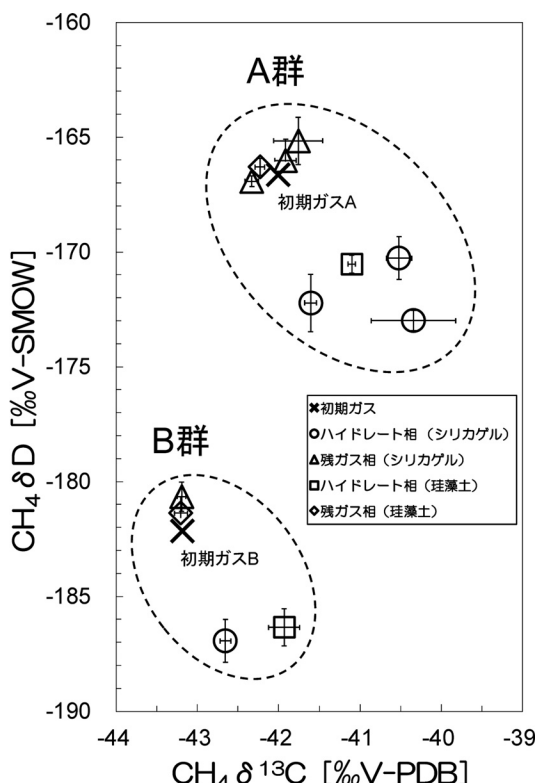


図 5 各試料のメタン安定同位体比である  $\delta\text{D}$  および  $\delta^{13}\text{C}$  との関係。A 群と B 群はそれぞれ、MH 生成時に用いた初期ガスのメタンボンベ 2 種類の違いを指す。

傾向は、先行研究のバルク MH も同様である (Hachikubo *et al.*, 2007)。一方で、炭素同位体比においてもハイドレート相、残ガス相との間に差がみられた点については、先行研究と結果が異なる。これはバルク MH と細孔中 MH の違いに起因し、現段階では想像の域を出ないものの、 $^{13}\text{CH}_4$  は細孔表面近傍に MH として濃縮されていると考えられる。ただし、その濃縮の度合は極めて小さく、自然界における  $^{13}\text{C}$  の存在割合約 1.1% のさらに  $1.1 \pm 0.6\%$  だけ濃縮されているに過ぎない。

最後に、MH 解離過程における、細孔中へのメタン再吸着がガス試料のメタン安定同位体比に及ぼす影響について調べた検証実験の結果を以下にまとめた。元のメタン安定同位体比からの変化量は、シリカゲルの場合で  $0.0 \pm 0.4\%$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ) および

$0.0 \pm 0.9\%$  ( $\delta D$ ), 珪藻土の場合で  $0.4 \pm 0.2\%$  ( $\delta^{13}C$ ) および  $-0.3 \pm 0.2\%$  ( $\delta D$ ) であった. 一方, 水分を全く含まない状態の多孔質試料で同様の実験を行なったところ, シリカゲルの場合で  $0.0 \pm 0.1\%$  ( $\delta^{13}C$ ) および  $0.2 \pm 0.7\%$  ( $\delta D$ ), 珪藻土の場合で  $0.1 \pm 0.2\%$  ( $\delta^{13}C$ ) および  $0.2 \pm 0.5\%$  ( $\delta D$ ) であった. 含水率 16.7% の珪藻土試料には軽いメタン ( $^{12}CH_4$ ) がいくらか吸着する, と解釈できるものの, 細孔中へのメタンそのものの再吸着が測定値に与える影響は安定同位体比の測定誤差程度におおむね留まることが示された.

したがって, 本研究で得られたメタン安定同位体比の変化は, 細孔中に MH が生成する際に生じたものであることが明らかになった. メカニズムの詳細については現段階では不明であり, 今後のさらなる研究が必要である.

#### 4. まとめと今後の展望

シリカゲルおよび珪藻土の細孔中に MH を生成し, 熱分析, ラマン分光分析, およびメタン安定同位体比の測定を行なった. その結果, 熱分析ではシリカゲル入り, 珪藻土入り双方の試料とも先行研究 (Handa and Stupin, 1992) と同様の熱流量の温度変化が得られ, またシリカゲル入り試料においては MH の存在がラマンスペクトルで確認されたことから, 細孔中に MH が生成したと判断される. 細孔中に生成した MH からメタンガスと氷への解離熱は, シリカゲル入り試料で  $15.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 珪藻土入り試料で  $15.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり, バルク MH に関する文献値より小さいことが定量的に示された. これらの試料の生成時には, バルク MH 生成時と同様のメタン水素安定同位体分別が確認された. 一方でバルク MH ではみられなかったメタン炭素安定同位体分別もみられ, シリカゲル入り, 珪藻土入り双方の試料で, ハイドレート相は残ガス相より約 1% 大きくなった. すなわち, 珪藻等を多く含む堆積物中で生成した天然 MH では, 従来はないとされていたメタン炭素同位体分別が実は検出可能なレベルであることを, 本研究の結果は示している. 炭素同位体比で約 1% の差は, ガス起源の解釈等に影響を与えるものではないが, 結晶に包接されたメタンと堆積物間隙水に溶存するメタンないし堆積層深部

からガス体で湧昇するメタンとの間の炭素同位体比を精密に測定すれば, 結晶の生成が過去のものなのか, あるいは現在に近いのか, などの解釈が可能となる. 細孔中 MH での炭素安定同位体分別のメカニズム解明については今後の課題であるが, 堆積物粒子の存在する天然環境下では, 実験室内でバルク MH を生成して得られた知見がそのまま適用できないことを本研究の結果は示唆している. なお, 本研究では細孔を有する市販のシリカゲル・珪藻土を使用しているため, 今後は天然 MH を胚胎する堆積層の堆積物粒子を用いて同様の結果が得られることを確認する必要がある.

#### 謝 辞

北見工業大学技術部職員の三橋恵治氏には, 電子顕微鏡を用いた珪藻土粒子の観察に関する技術支援でお世話になりました. 2 名の匿名査読者には有益な助言をいただきました. なお, 本研究は文部科学省科学研究費補助金 (基盤研究 B, 26303021) の助成を受けたものである.

#### 文 献

- Bahk, J.-J., D.-H. Kim, J.-H. Chun, B.-K. Son, J.-H. Kim, B.-J. Ryu, M. E. Torres, M. Riedel and P. Schultheiss, 2013 : Gas hydrate occurrences and their relation to host sediment properties : Results from Second Ulleung Basin Gas Hydrate Drilling Expedition, East Sea, *Mar. Petrol. Geol.*, **47**, 21-29.
- Bernard, B. B., J. M. Brooks and W. M. Sackett, 1976 : Natural gas seepage in the Gulf of Mexico, *Earth Planet Sci. Lett.*, **31**, 48-54.
- Hachikubo, A., T. Kosaka, M. Kida, A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, N. Takahashi and H. Shoji, 2007 : Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases, *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L21502, doi : 10.1029/2007GL030557.
- 八久保晶弘, 木田真人, 奥田 充, 坂上寛敏, 庄子 仁, 2009 : メタン・エタンからなる混合ガスハイドレート の解離熱, *雪氷*, **71** (5), 341-351.
- Hachikubo, A., A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, Y. Nunokawa, H. Shoji, T. Matveeva, Y. K. Jin and A. Obzhairov, 2010 : Isotopic composition of gas hydrates in subsurface sediments from offshore Sakhalin



- Island, Sea of Okhotsk, *Geo-Mar. Lett.*, **30**, 313-319.
- Hachikubo, A., S. Yamaguchi, H. Arakawa, T. Tanikawa, M. Hori, K. Sugiura, S. Matoba, M. Niwano, K. Kuchiki and T. Aoki, 2014 : Effects of temperature and grain type on time variation of snow specific surface area, *Bull. Glaciol. Res.*, **32**, 47-53.
- Handa, Y. P., 1986 : Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrate of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter, *J. Chem. Thermodyn.*, **18**, 915-921.
- Handa, Y. P. and D. Stupin, 1992 : Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-Å-radius silica gel pores, *J. Phys. Chem.*, **96**, 8599-8603.
- Handa, Y. P., M. Zakrzewski and C. Fairbridge, 1992 : Effect of restricted geometries on the structure and thermodynamic properties of ice, *J. Phys. Chem.*, **96**, 8594-8599.
- Kraemer, L. M., R. M. Owen and G. R. Dickens, 2000 : Lithology of the upper gas hydrate zone, Blake Outer Ridge : a link between diatoms, porosity, and gas hydrate, In : Paull, C. K., R. Matsumoto, P. J. Wallace and W. P. Dillon (Eds.), *Proc. Ocean Drilling Program, Sci. Results*, **164**, 229-236.
- Liang, S., D. Rozmanov and P. G. Kusalik, 2011 : Crystal growth simulations of methane hydrates in the presence of silica surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 19856-19864.
- Lim, G. W., J. K. Lim, A. L. Ahmad and D. J. C. Chan, 2015 : Influences of diatom frustule morphologies on protein adsorption behavior, *J. Appl. Phycol.*, **27**, 763-775.
- Maekawa, T., 2004 : Experimental study on isotopic fractionation in water during gas hydrate formation, *Geochem. J.*, **38**, 129-138.
- 松本 良, 2009 : 総説 メタンハイドレート —海底下に氷状巨大炭素リザーバー発見のインパクト—, 地学雑誌, **118** (1), 7-42.
- Milkov, A. V. and R. Sassen, 2002 : Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces, *Mar. Petrol. Geol.*, **19**, 1-11.
- 日本化学会 (編), 2004 : 化学便覧, 基礎編 II, 改訂 5 版, 丸善, 946 pp.
- Stern, L. A., S. H. Kirby and W. B. Durham, 1996 : Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice, *Science*, **273**, 1843-1848.
- Sum, A. K., R. C. Burruss and E. D. Sloan, Jr., 1997 : Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7371-7377.
- Uchida, T., T. Hirano, T. Ebinuma, H. Narita, K. Gohara, S. Mae and R. Matsumoto, 1999 : Raman spectroscopic determination of hydration number of methane hydrates, *AIChE J.*, **45** (12), 2641-2645.
- Uchida, T., T. Ebinuma, S. Takeya, J. Nagao and H. Narita, 2002 : Effects of pore sizes on dissociation temperatures and pressures of methane, carbon dioxide, and propane hydrates in porous media, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 820-826.
- Whiticar, M. J., 1999 : Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane, *Chem. Geol.*, **161**, 291-314.

## Calorimetric and methane stable isotope analyses of methane hydrate formed in small pores

Yuka OOTA<sup>1</sup>, Akihiro HACHIKUBO<sup>2\*</sup>, Satoshi TAKEYA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Graduate School of Engineering, Kitami Institute of Technology, 165 Koen-cho, Kitami 090-8507*

<sup>2</sup> *Environmental and Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology, 165 Koen-cho, Kitami 090-8507*

<sup>3</sup> *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565*

\* *Corresponding author: hachi@mail.kitami-it.ac.jp*

**Abstract:** Submicron-order pores, such as diatoms in sea-bottom sediments, have large specific surface area and affect the formation and dissociation processes of methane hydrates. We formed synthetic methane hydrates in mesopores of silica gel and diatomaceous earth, and we observed their dissociation process by using calorimetric techniques. The dissociation heat from the methane hydrate in mesopores to gas and ice was about 15% less than that of bulk methane hydrate. Isotopic fractionation of carbon and hydrogen in methane during the formation of hydrate was also investigated. The  $\delta D$  of the hydrate-bound methane was  $5.5 \pm 0.8\%$  lower than that of residual methane in the formation processes, which agrees well with the results of bulk methane hydrate reported in previous research. The  $\delta^{13}C$  of the hydrate-bound methane was  $1.1 \pm 0.6\%$  higher than that of residual methane; no difference was found in the case of bulk methane hydrate.

(2016 年 4 月 7 日受付, 2016 年 6 月 13 日改稿受付, 2016 年 7 月 12 日最終改稿受付,  
2016 年 7 月 19 日受理, 討論期限 2017 年 3 月 15 日)