

シリカゲル細孔に生成した MH の熱分析および安定同位体分析 Calorimetric and stable isotope analysis of methane hydrate formed in mesoporous silica

太田有香, 八久保晶弘 (北見工業大学),
竹谷敏 (産業技術総合研究所)

Yuka Oota, Akihiro Hachikubo, Satoshi Takeya

1. 研究の背景と目的

メタンハイドレート (MH) は、水分子で形成されたカゴ状構造にメタン分子が包接された、低温・高圧で安定な結晶である。大陸斜面の海底にみられるガス湧出域では、天然ガスと海水 (堆積物間隙水), および低温高圧条件が揃うために、海底表層部に天然 MH が存在する。天然 MH は塊状のものもあるが、その多くは堆積層に対し層状や脈状に入っている。天然 MH が海底表層堆積物中で「その場」で生成していることはほぼ、間違いない。こうした地点の堆積物を電子顕微鏡で観察すると、サブミクロンオーダーの穴が無数に空いている珪藻がかなりの部分を占めていることがある。

Handa と Stupin¹⁾は、半径 7.0 nm のシリカゲル細孔中に生成した MH の平衡圧がバルク MH の場合の 2~10 倍も高いことを示した。これは、シリカゲル細孔が MH 平衡圧を低温高圧側にシフトさせることを意味する。Uchida ほか²⁾は、直径 10.0~50.0 nm の細孔をもつ多孔質ガラス中に MH を生成し、バルク MH との平衡温度の差は細孔径に反比例することを示した。一方で、細孔径が 100 nm となると平衡圧曲線はバルク MH のそれにかかなり近づく³⁾。海底堆積物中の珪藻の細孔径は 10 nm から 1 μm まで様々であるため、堆積物粒子の表面効果が天然 MH に与える影響は限定的かもしれないが、無視できるとも言えない。

人工的に MH を生成した際、ゲストガスであるメタンの安定同位体分別の存在が報告されている⁴⁾。すなわち、MH 生成時には、ハイドレート相は水素同位体比の小さい (軽い) メタン分子を優先的にカゴの中に包接する。一方で、メタンの炭素同位体については分別はないか、その差は検出限界以下である。これらの現象は、天然 MH が現在のガスから生成したものか、あるいは過去に生成して周囲のガスの安定同位体比が変化したのか (すなわち、古いのか), を議論するための指標の一つになるかもしれない。しかしながら、堆積物粒子の細孔がこうした安定同位体分別過程に影響を及ぼす可能性がある。

そこで本報告では、MH 結晶はその生成・解離過程で堆積物粒子の影響を少なからず受けているとの仮説のもと、先行研究¹⁾とほぼ同様の細孔サイズのシリカゲル、および試薬として市販されている珪藻を入れて生成した MH の解離実験、ならびに MH 生成時のメタンの炭素・水素安定同位体比の測定を行なった。

2. 試料生成方法

細孔直径 15 nm の乾燥させたシリカゲル (Sigma-Aldrich) 3 g を 30 mL 耐圧容器に入れ、これをチャンバー内で常温の飽和水蒸気圧下に数日間さらし、水蒸気を十分に吸着させた。また一方では、-20℃の低温室内で珪藻土 (Sigma-Aldrich) 1 g と粉末氷

0.3 g を 30 mL 耐圧容器内でよく混ぜた。これらを液体窒素温度で真空引きした後、メタンで約 10 MPa まで加圧し、耐圧容器を 0°C の氷水に漬けて氷を徐々に融解させ、細孔中に MH を生成させた。平衡圧以上で圧力が安定した後、+1°C の恒温槽に耐圧容器を入れ、残存する可能性のある氷を全て融解させて MH をさらに生成した。その後、生成した MH 試料を液体窒素温度下で取り出し、耐圧容器内のガス（残ガス）と MH 結晶の解離ガスを採取した。MH 結晶の残りについては、液体窒素温度で保存した。

3. MH 試料の熱分析, ガス試料の安定同位体分析および細孔試料の比表面積測定

熱分析には低温・高圧対応型熱量計 (BT2.15, Setaram) を用いた。この熱量計は一般的な DSC (示差走査熱量計) と似ているが、試料容器とヒートブロック間の熱流量をサーモパイルで測定する Tian-Calvet 式に位置づけられ、本機では容積 3.7mL の耐圧容器が使用可能である。DSC と同様に双子型であり、試料用耐圧容器と常温常圧の乾燥窒素ガスを封入したリファレンス用耐圧容器の 2 つが装置内で対称位置にあることで、周囲の温度環境の変化による熱ゆらぎを相殺し、高感度測定を可能にしている。熱量計の温度制御は液体窒素とヒートブロックの加熱システムによって行なわれ、低温側では液体窒素温度近くまでの試料冷却が可能である。

熱分析の手順は以下のとおりである。1 日かけて約 -180°C まで装置内部を冷却させ、約 1g の MH を封入した試料用耐圧容器を熱量計にセットした。試料用耐圧容器は常温の別の 150mL 耐圧容器に細い SUS 管で接続し、系内を真空引きした後、0.15°C min⁻¹ の昇温速度で常温まで昇温し、MH を解離させた。この昇温時の試料用耐圧容器の温度・圧力および容器に出入りする熱流量を測定した。

一方、MH 試料生成時の残ガスおよび解離ガス試料については、安定同位体質量分析装置 (Delta V, Thermo Fisher Scientific) を用いてそれぞれのメタン炭素・水素安定同位体比を測定した。試料準備方法については先行研究⁴⁾と同様である。安定同位体比の表記については、国際標準試料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 δD とした。

シリカゲルの細孔については、細孔径など情報がわかっているのに対し、珪藻については天然試料のため、不明な点が多い。両者では細孔径がオーダーで異なる可能性が考えられるが、これを定量的に明らかにするために、使用したシリカゲルおよび珪藻の比表面積 (SSA) をガス吸着法により測定した。使用した装置は、研究室で自作された積雪 SSA 測定用⁵⁾のものであり、通常の吸着ガスであるメタンの代わりに窒素を用いた。窒素は触媒等の大きな比表面積を持つ試料に向いており、数 10~数 100 m²g⁻¹ 程度の比表面積を測定することが可能である。測定については、細孔直径 15 nm のシリカゲル、珪藻、および 2003 年にサハリン島北東沖で採取された天然 MH 含有堆積物コア LV32-13GC の MH 結晶に付着していた堆積物、の 3 種類について実施した。

4. 測定結果

熱分析の結果の一例を図 1 に示す。シリカゲル・珪藻の両試料とも、-100°C~-80°C 付近に負のピークがあり、同時に圧力が上昇している。またシリカゲルに限り、-50°C 付近からさらに大きな負の熱流量ピークが現れ、圧力も同時に急増しているが、圧力増加は -10°C 付近で止まっている。このように、シリカゲルについては本研究、先行研究¹⁾とも熱流量・圧力変化が似かよっているが、先行研究では MH 解離に対応する -80°C

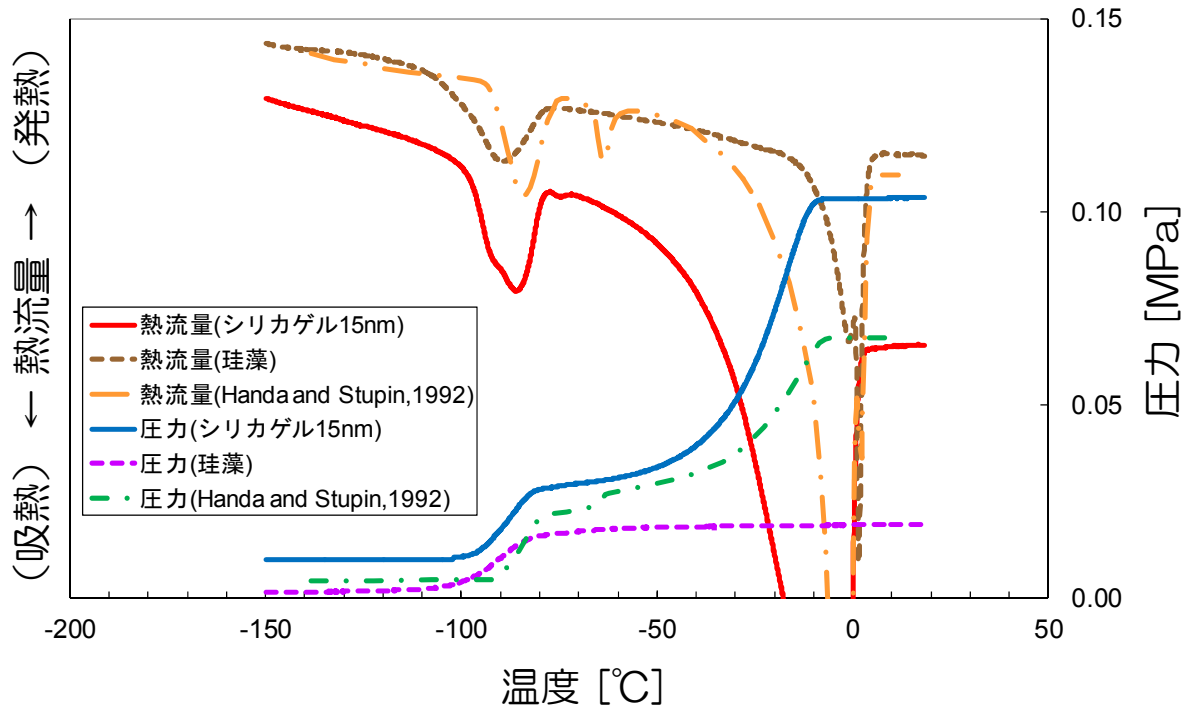


図 1 MH 試料解離過程における熱流量と圧力の変化

付近のピークが 2 つに別れており、低温側がシリカゲル細孔中の MH 解離、高温側がバルクの MH 解離と解釈されている。0 °C 付近でも同様に、先行研究ではバルク氷の融解ピークがみられるが、本研究ではバルク MH・バルク氷の潜熱ピークはみられなかった。このことから、先行研究ではシリカゲル表面にも MH および氷が存在していたのに対し、本研究では全ての水がシリカゲル内部でハイドレート化していた、と考えられる。これらに対し、珪藻の場合は -80 °C 付近の MH 解離ピークの後、氷によって細孔中に閉じ込められた MH の解離ピークや、それにとまなう圧力上昇は観察されなかったが、細孔中の氷とバルク氷の融解ピークはいくらか分離されて現れた。

MH 試料生成時の MH 相、残ガス相および初期ガスのメタン炭素・水素同位体比の関係を図 2 に示す。なお、実験に用いたメタンガスは 2 種類あり、 δD で約 15 ‰ の差がある。MH 相は残ガス相よりも $\delta^{13}C$ で約 1 ‰ 大きくなり、 δD は約 6 ‰ 小さくなった。 δD の小さいメタンが MH 相に入りやすい傾向は先行研究⁴⁾と同様であるのに対し、 $\delta^{13}C$ の大きい、すなわち重いメタン ($^{13}CH_4$) がわずかでも MH 相に入りやすい、という新しい結果を得た。これらの傾向については、シリカゲルと珪藻との間に差はみられなかった。

なお、本実験で用いられた細孔直径 15 nm のシリカゲルの SSA は $275 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、試薬の珪藻は $78 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、珪藻が主成分とみられる LV32-13GC コア海底堆積物は $59 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であった。細孔直径から考えるとシリカゲルの SSA は妥当な値であり、他 2 つの試料についても SSA のオーダーはシリカゲルのそれと大きく変わらず、かなり大きさの SSA を持っていることが判明した。

5. まとめと今後の展望

シリカゲル細孔中に生成した MH 試料の解離過程については、先行研究¹⁾とおおむ

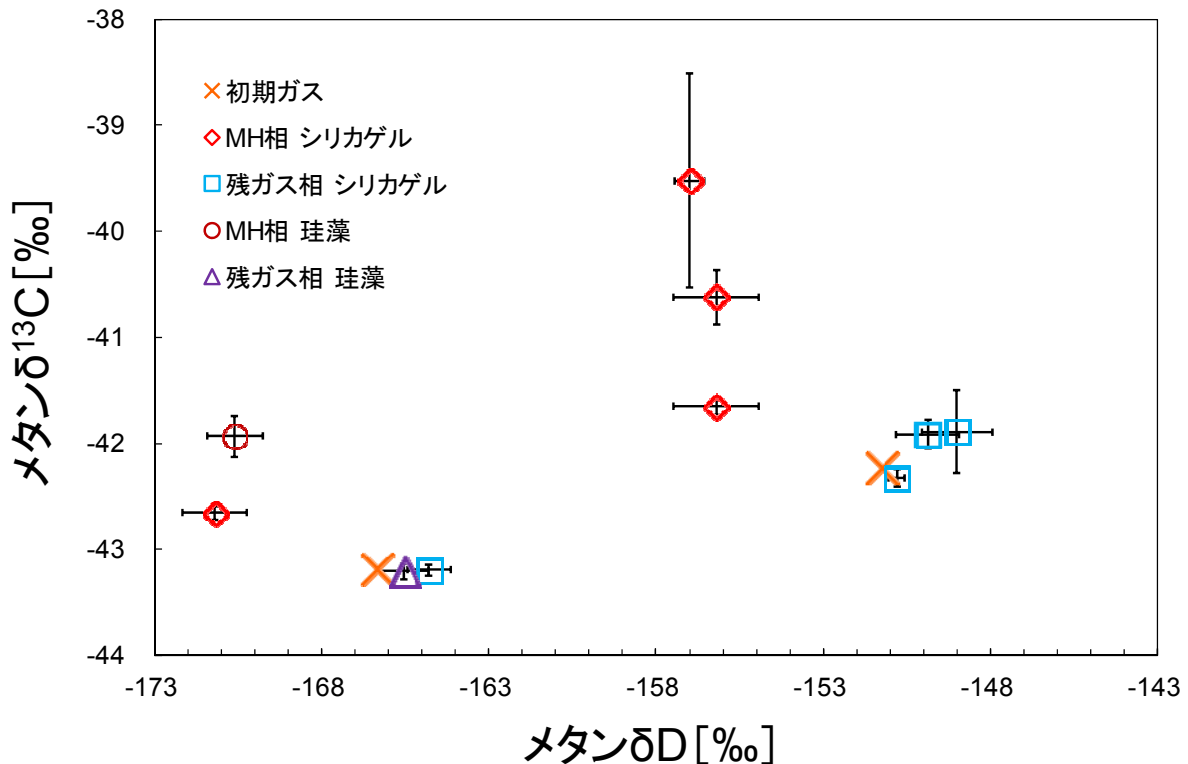


図2 ガス試料のメタン炭素・水素安定同位体比の関係

ね同じ結果が得られた。一方、先行研究で検出されたバルク MH の解離およびバルク氷の融解過程については、本研究ではみられなかった。先行研究の試料には、細孔中の MH 以外にもバルク MH とそれが解離して生成した氷が存在したと考えられる。また、珪藻では氷で細孔中に閉じ込められた MH の解離過程が全くみられず、細孔効果は小さいとみられたが、一方でその SSA はシリカゲルのそれと 1 オーダーも変わらず、試薬の珪藻や MH を胚胎する実際の海底堆積物粒子もかなりの比表面積を持つことが分かった。

安定同位体比の測定の結果、シリカゲルや珪藻が混じった MH 試料については、MH 相は残ガス相よりも炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ で約 1‰ 大きく、水素同位体比 δD で 6‰ 小さい、という結果が得られた。先行研究⁴⁾とは異なり、ゲストガス同位体分別が $\delta^{13}\text{C}$ でもみられた理由については不明な点が多いが、細孔が MH 結晶構造に間接的に影響を及ぼした可能性がある一方、例えば $\delta^{13}\text{C}$ の大きいメタンが細孔表面に直接吸着していたという可能性も考えられるため、今後の検証が必要である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、科学研究費（基盤研究 B:26303021）の助成を受けた。

【参考・引用文献】

- 1) Handa and Stupin, 1992: *J. Phys. Chem.* **96**, 8599-8603.
- 2) Uchida *et al.*, 1999: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3659-3662.
- 3) Uchida *et al.*, 2002: *J. Phys. Chem. B*, **106**, 820-826.
- 4) Hachikubo *et al.*, 2007: *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L21502, doi:10.1029/2007GL030557.
- 5) 八久保ほか, 2015: *北海道の雪氷*, **34**, 印刷中.