

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 Isotopic fractionation of ethane during dissociation of methane and ethane mixed-gas hydrate

太田有香, 八久保晶弘 (北見工業大学), 竹谷敏 ((国研) 産業技術総合研究所)

Yuka Oota, Akihiro Hachikubo, Satoshi Takeya

1. 研究の背景と目的

ガスハイドレート (GH) は、水分子の水素結合ネットワークで構成されるカゴ状構造にメタン (C_1) やエタン (C_2) などのガス分子をゲストとして包接する。低温・高圧条件下で安定な結晶であり、天然 GH が海底・湖底・永久凍土中に存在している。純粋な C_1 ハイドレートと C_2 ハイドレートは結晶構造 I 型を形成するが、 $C_1 \cdot C_2$ 系混合 GH はある一定のガス混合比では結晶構造 II 型を形成する^{1,2)}。近年では、バイカル湖の湖底表層堆積物中から構造 II 型の $C_1 \cdot C_2$ 系混合 GH が発見され、その多くは構造 I 型と共存している³⁾。この異なる結晶構造の共存を説明する仮説として、平衡圧の低い C_2 リッチな構造 II 型が先に生成し、その後に構造 I 型が生成した⁴⁾、または構造 I 型が生成した後にそれが解離し、 C_2 を濃縮した構造 II 型が二次的に生成した⁵⁾、の 2 説がある。前者の説の根拠はゲストガスの安定同位体分別⁶⁾であるが、天然 GH のゲストガスの安定同位体比データは後者の説を否定しているわけではない。一方、 $C_1 \cdot C_2$ 系混合 GH を熱量計で解離させるとサーモグラフ上に 2 つの明瞭な解離ピークが現れ、特に高温側のピークの解離ガスは C_2 に富むことが報告されている⁷⁾。そこで本研究では、 $C_1 \cdot C_2$ 系混合 GH を人工的に生成し、熱量計を用いた解離実験を実施した。試料の解離時に C_2 リッチな結晶が二次的に生成するかどうかを結晶構造解析し、特にゲストガス安定同位体比がどのように変化するかを調べた。

2. 試料生成方法

GH 試料については、攪拌装置付き耐圧容器を用いて生成した。まず、 -20°C の低温室内で耐圧容器中に粉末氷 5 g を封入し、真空に引いた後、 $+1^\circ\text{C}$ に制御された恒温槽に耐圧容器を入れ、粉末氷を融解させた。その後、250 rpm で攪拌しながら、全圧 6MPa の任意のガス組成 5 種類 (C_2 濃度 2~20%) で $C_1 \cdot C_2$ 系混合ガスを導入した。GH の核生成後、GH 生成が終了して圧力がほぼ一定に達してから、 $+1^\circ\text{C} \sim +12^\circ\text{C}$ の温度変化 (変化率 2°C h^{-1}) により十分に GH 解離・生成を繰り返した。数日後、液体窒素温度まで冷却して GH 試料を取り出し、保存した。

3. 試料の熱分析、ガス試料の安定同位体分析および結晶構造の決定

熱分析には低温・高圧対応型熱量計 (BT2.15, Setaram) を用いた。まず、1 日かけて約 -180°C まで装置内部を冷却させ、約 1 g の GH 試料を封入した試料用耐圧容器 (容積 3.7 mL) を熱量計にセットした。試料用耐圧容器を常温の別の 150 mL 耐圧容器に接続し、系内を真空引きした後、 $0.15^\circ\text{C min}^{-1}$ の昇温速度で常温まで昇温し、GH 試料を解離させた。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。一つのガス組成の GH 試料について、熱量計での解離実験を以下のように計 2 回実施した。1 回目は通常通りに解離させ、2 段階の解離ステージ⁷⁾ (低温側

からそれぞれ 1st ピーク, 2nd ピークとする) が現れることを確認した. 2 回目では, 1st ピーク終了後に熱量計から GH 試料を取り出し, 1st・2nd の両ピークを分離することでそれぞれのピークに相当するガス試料を得た.

ガス分析では, 初期ガス (ガスボンベ), 生成時の GH ガスと耐圧容器中の残ガス, 1st および 2nd ピークそれぞれのガス組成をガスクロマトグラフで求めた後, 安定同位体質量分析装置を用いて $C_1 \cdot C_2$ の炭素・水素両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⁶⁾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 $\delta^{13}C$, 水素同位体比を δD とした. 測定精度はそれぞれ $\pm 0.1\text{‰}$ ($\delta^{13}C$), $\pm 0.6\text{‰}$ (δD) である.

結晶構造解析では, 粉末 X 線回折法 (PXRD) により生成直後および 2nd ピークに相当する GH 試料の結晶構造をそれぞれ求め, ラマン分光法で GH 試料のゲストガスに関するラマンスペクトルを求めることで, 結晶構造および $C_1 \cdot C_2$ それぞれのガス包蔵性に関する情報を得た.

4. 測定結果および考察

C_2 組成を変えた計 6 回の一連の実験を行ない, 初期ガス, 生成時の GH ガスおよび残ガス, 1st・2nd ピークそれぞれに相当する GH ガスの C_2 組成を図 1 にまとめた. いずれの実験でも, GH 生成過程では GH 相に C_2 が濃縮され, 残ガス相は相対的に C_1 リッチとなった. また, 1st ピークと 2nd ピークの GH ガスでは, 元の GH ガスと比較して前者は C_1 リッチ, 後者は C_2 リッチとなった. すなわち, $C_1 \cdot C_2$ 系混合 GH の解離過程では C_1 が優先的にガス化して, 相対的に C_2 が GH 側に残りやすいことがわかる.

初期ガス組成が 2% C_2 の GH 試料の解離実験例を図 2 に示す. サーモグラフ上では, 先行研究⁵⁾と同様の 2 段階に明瞭に分かれた GH 解離ピークが観察された. これらのピークは試料容器の内圧上昇と対応していることがわかる. 解離ガス組成を 15 分おきに

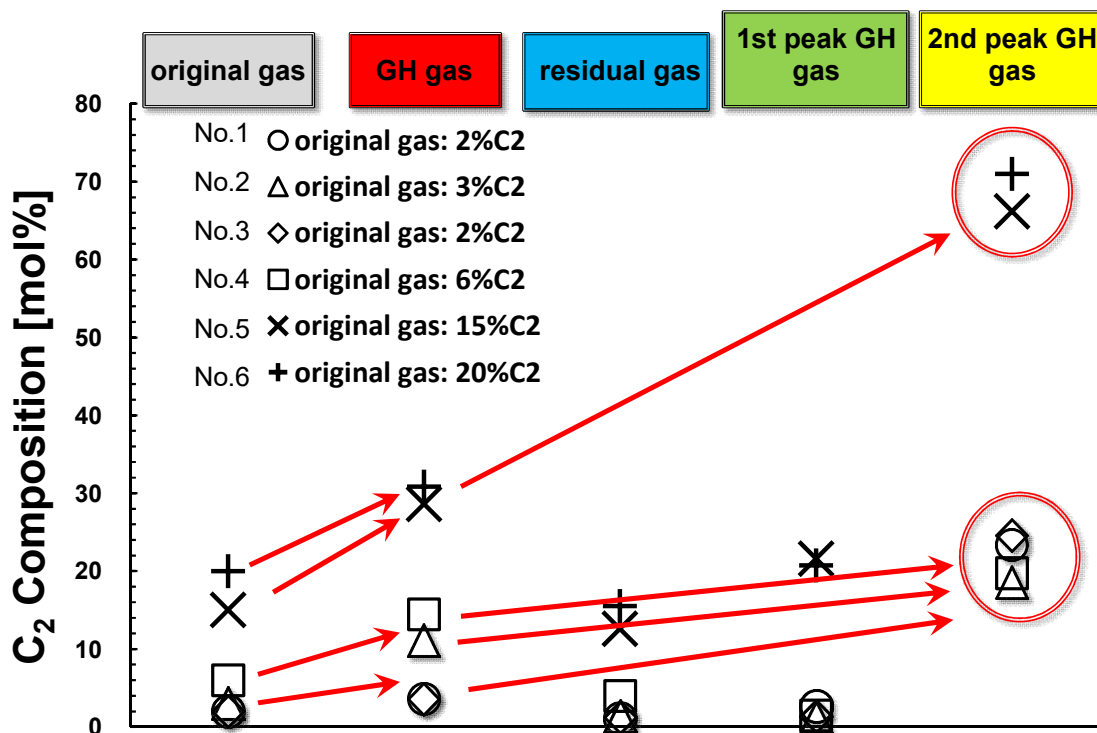


図 1 $C_1 \cdot C_2$ 系混合 GH 試料の C_2 組成の変化

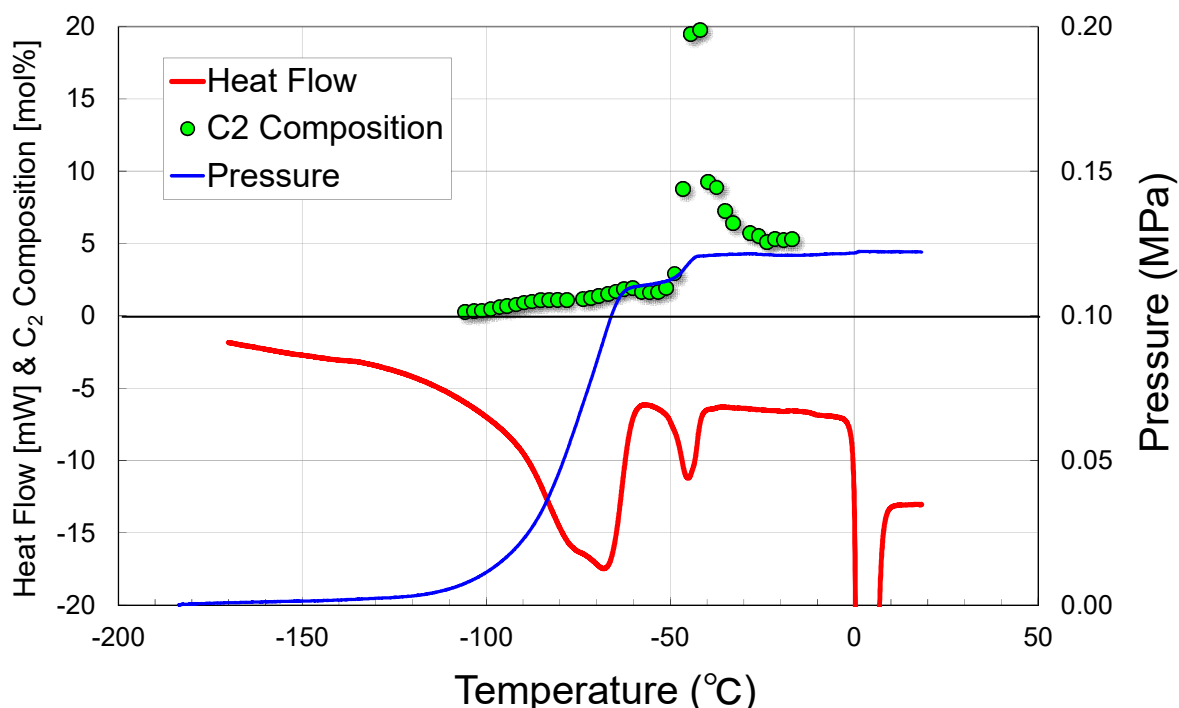


図2 初期ガス組成 2% C_2 の $C_1 \cdot C_2$ 系混合 GH 試料の熱量計による解離過程

採取し分析した結果、解離ガスの C_2 濃度は 1st ピークでは 1~2%の範囲にあり、温度上昇とともに解離が進行して C_2 組成がわずかに増加し、2nd ピークでは C_2 組成が急激に増加して 20%近くに達していた。その他の試料のいずれにおいても、図2のような2段階の解離がみられ、2nd ピークでは C_2 が極端に濃縮されていた。このことから、2nd ピークに相当する結晶は 1st ピークの解離ガスから C_2 を濃縮して二次的に生成したのではないかと考えられる。

PXRDによる結晶構造解析の結果、試料 No.1~4の最初に生成したGH結晶は構造I型が主体であり、いくつかは構造II型が混じっていた。これに対し、2nd ピークに相当するGH結晶ではいずれも構造I型が激減し、構造II型の存在比が増加した試料もあった。一方、試料 No.5~6では最初は構造II型しか存在せず、2nd ピークに相当するGH試料ではほぼ構造I型のみだった。ラマン分光分析からも、 C_1 のC-H対称伸縮モードおよび C_2 のC-C対称伸縮モードそれぞれのラマンピーク位置およびピーク強度比から、上記の結晶構造解析の結果を裏付けた。したがって、試料 No.1~4では構造I型の解離ガスから C_2 を濃縮して構造II型が二次生成したのに対し、試料 No.5~6では構造II型の解離ガスから C_2 を濃縮して構造I型が二次生成したとみられる。

ここで、試料 No.1~4の結果に焦点を絞ると、構造I型の $C_1 \cdot C_2$ 系混合GH結晶の解離とともに、平衡圧が相対的に低い、さらに C_2 リッチな構造II型結晶が同時に生成し、それが高温環境下で解離した、と解釈できる。ただし、初期結晶に構造II型が混入している試料もあり、平衡圧が低いために比較的高温になるまで解離せずに残存した可能性も否定はできない。

No.1~4の各種ガス試料に関する、 C_2 の $\delta^{13}C$ と δD との関係を図3に示した。2ndピークのGH結晶が包接する $C_2 \delta D$ は、1stピークのそれと比較して約13‰小さく、大きな安定同位体分別がみられたのに対し、 $\delta^{13}C$ には顕著な差はみられなかった。こ

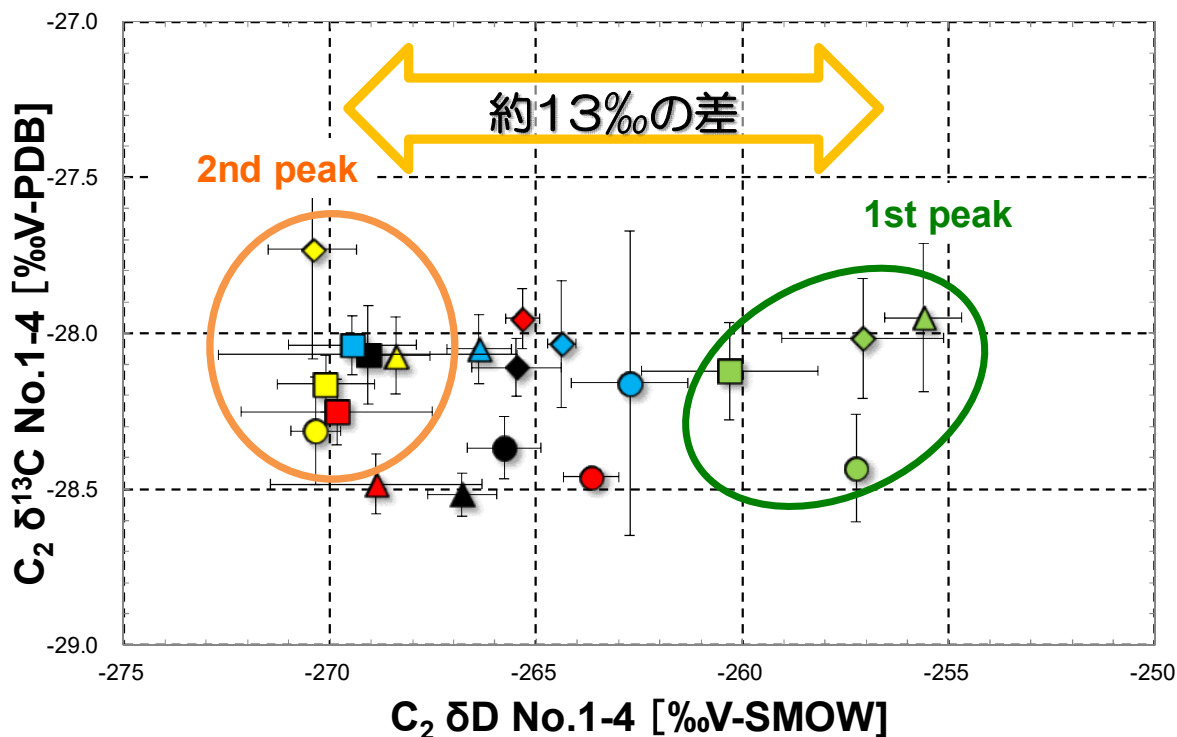


図3 C₁・C₂系混合GH試料No.1~4のC₂安定同位体比. 記号は図1と同じ.

のC₂ δDの安定同位体分別の傾向は、バイカル湖中央湖盆のKukuy Canyon⁴⁾および南湖盆のKedrovaya⁸⁾での報告例とほぼ合致する。すなわち、構造I型が解離してC₂が濃縮され、構造II型が二次的に生成したとする仮説⁵⁾と合致する。

バイカル湖では2015年までに計6ヶ所で構造II型結晶の存在が確認され⁸⁾、南湖盆・中央湖盆の広範囲でこうした産状がみられる。本研究の結果から、気候変動等のイベントでC₂組成が数%の構造I型が解離し、その解離ガスからC₂組成が14-15%に濃縮された構造II型の生成が起こったものと推察される。

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) Subramanian, S., *et al.*, 2000a: *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 1981–1999.
- 2) Subramanian, S., *et al.*, 2000b: *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5763–5771.
- 3) Kida, M., *et al.*, 2006: *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L24603, doi:10.1029/2006GL028296.
- 4) Hachikubo, A., *et al.*, 2009: *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L18504, doi:10.1029/2009GL039805.
- 5) Manakov, A. Yu., *et al.*, 2013: *Rus. Geol. Geophys.*, **54**, 475–482.
- 6) Hachikubo, A., *et al.*, 2007: *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L21502, doi:10.1029/2007GL030557.
- 7) Hachikubo, A., *et al.*, 2008: *Proc. 6th Int. Conf. Gas Hydrates*, <http://hdl.handle.net/2429/2694>.
- 8) 八久保晶弘ほか, 2016: 北海道の雪氷, **35**, *ibid.*