

## ガスハイドレート生成時のゲストガス同位体分別 ～バイカル湖の天然ガスハイドレートの例～

八久保晶弘, 小関貴弘, 中畑良紹, 坂上寛敏, 南 尚嗣, 庄子 仁(北見工業大学),  
O.Khlystov (Limnological Institute, SB RAS)

### 1. はじめに

ガスハイドレートは, 水分子が作るカゴ状のフレーム内部にゲストガス分子を包接した, 低温・高圧環境下で安定な物質である。海底・湖底堆積物中や永久凍土中などに存在する天然ガスハイドレートが新しいエネルギー資源として注目される一方, 地球環境における振る舞いや役割の解明が期待されている。例えば, 海底下の温度・圧力条件が何らかの原因で変化すれば, ガスハイドレート鉱床の解離・崩壊が海底地滑りの原因となるだけでなく, 温室効果ガスであるメタンの大量放出が地球規模の気候変動を引き起こす可能性がある。本研究は水底下における天然ガスハイドレートの生成・維持・解離プロセスの解明を目指して, 主としてゲストガスの組成・同位体比から上記プロセスの理解につながる情報を得ようとするものである。

天然ガスはメタンを主成分とする炭化水素ガスである。すなわち, 天然ガスハイドレートは水分子と炭化水素分子をそれぞれ構成する酸素( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ), 水素(H, D), 炭素( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ )の組み合わせからなる水分子と炭化水素分子でできている。クラスレートハイドレートのホスト分子である水分子の同位体分別については, 氷生成時のそれとほぼ同様であることが知られており(Maekawa, 2004), 割合としてはごく僅かであるが, ハイドレート相は $\text{H}_2^{18}\text{O}$ や $\text{HD}\text{O}$ に富む傾向がある。しかしながら, ゲスト分子である炭化水素の同位体分別については, ごく最近まで知られていなかった。Hachikubo *et al.* (2007)は純粋なメタンおよびエタンハイドレートを耐圧容器中で人工的に生成し, ハイドレート相とガス相の炭素・水素同位体比をそれぞれ調べた結果, 炭素同位体比については違いが見られないが, ハイドレート相はガス相に対し, 僅かながら水素同位体比(D)の小さいメタンを包接することを示した。

ガスハイドレート生成時にもともなう安定同位体分別が定量的に分かれれば, 結晶相に固定された分子の安定同位体比から, 生成時における流体相(水, ガスあるいは水中溶存ガス)の分子の安定同位体比を推定できることになる。現状ではまだ多くの解決すべき問題点があるが, 本稿ではバイカル湖の天然ガスハイドレートを例にとり, ハイドレート相に固定されたメタンおよびエタンと間隙水溶存ガスのそれらとの間にどれほどの安定同位体比の差があるかについて調べ, 生成時期推定の可能性について検討を行なった。

### 2. 調査の概要

世界で最も深い湖として知られるバイカル湖では2000年以降, 湖底表層堆積物中に天然ガスハイドレートが相次いで発見されている。北見工業大学未利用エネルギー研究センターは, ロシア科学アカデミーシベリア支部陸水学研究所との共同研究を実施, 2002年より表層型ガスハイドレートの調査が継続されている。2008年までに計7地点(Malenky, Bolshoy, Malyutka, Peschanka, Goloustnoye Flare, Kukuy K-0, Kukuy

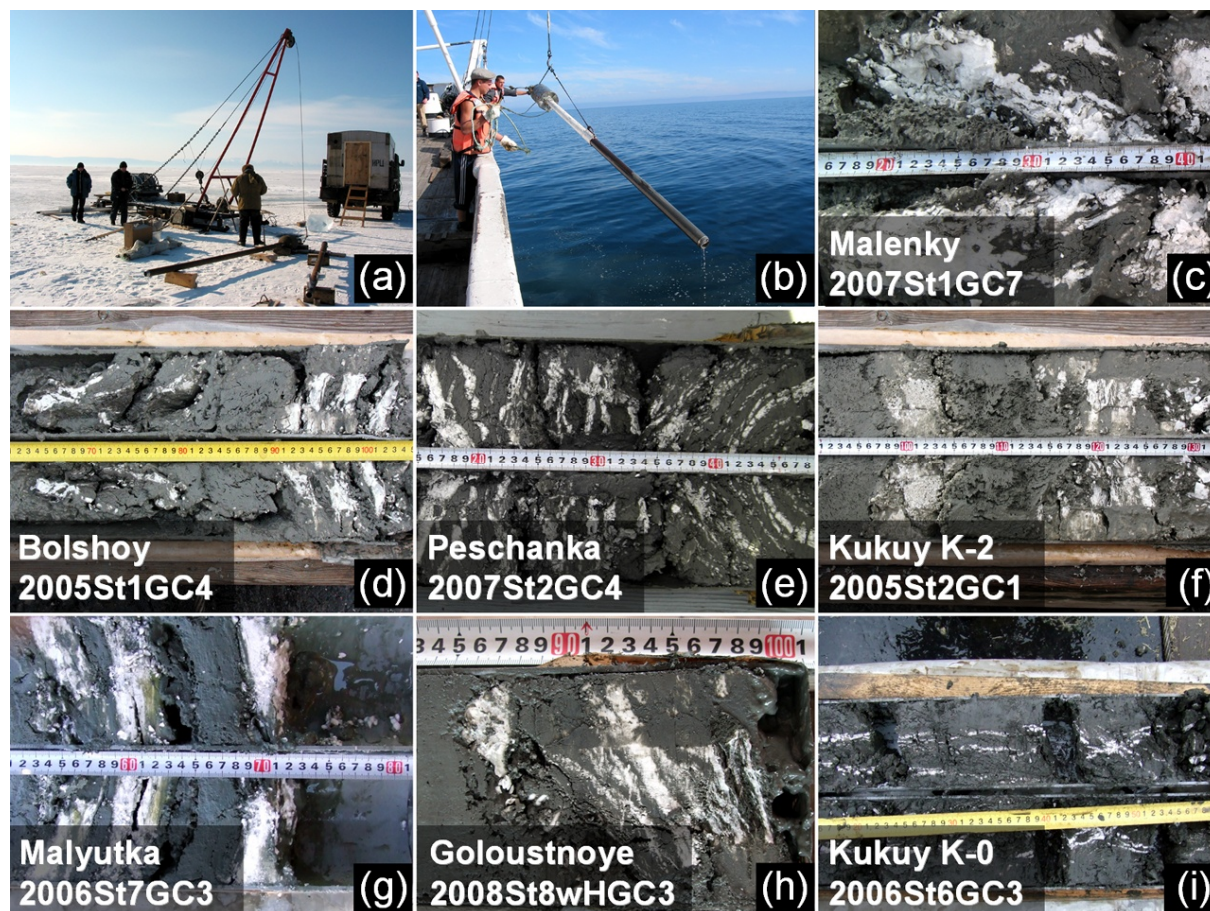


図1 バイカル湖の表層型ガスハイドレート . (a-b) gravity corer を用いた湖氷上および船上での湖底表層堆積物採取の様子 . (c-i) 各地点で採取された天然ガスハイドレート .

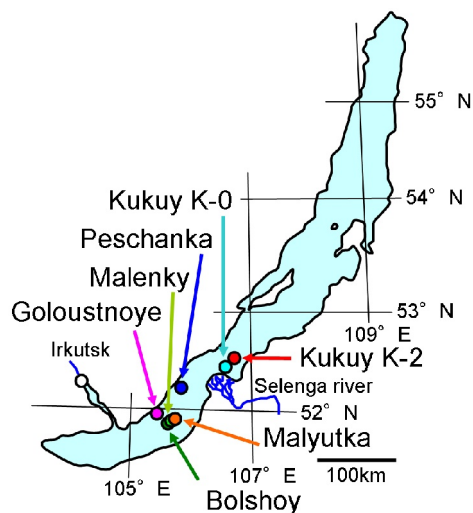


図2 表層型ガスハイドレートの採取地点 .

その後、安定同位体質量分析計 (Finnigan DELTA Plus XP・Carboxen-1006PLOT) を用いてメタン・エタンそれぞれの炭素・水素同位体比を求めた。両同位体はそれぞれ PDB・VSMOW スケールに換算され、<sup>13</sup>C・D で表記した。

K-2) で天然ガスハイドレートが採取され(図1・図2), 船上あるいは湖氷上での解離ガス採取, およびヘッドスペース法を用いた間隙水溶存ガスの採取が行なわれた。ハイドレート解離ガスについては数個/コア程度, 間隙水溶存ガスについては深さ方向に 10cm おきに採取された。それぞれの容器には 5mL バイアル瓶が用いられ, ガスを変質させる可能性のあるハイドレート解離水や堆積物の混入を防ぐ工夫がなされている。

### 3. 測定方法

現地から持ち帰ったガスサンプルについては, まずガスクロマトグラフ (Shimadzu GC-14B・Sunpak-S) を用いて成分毎に分離・定量を行な

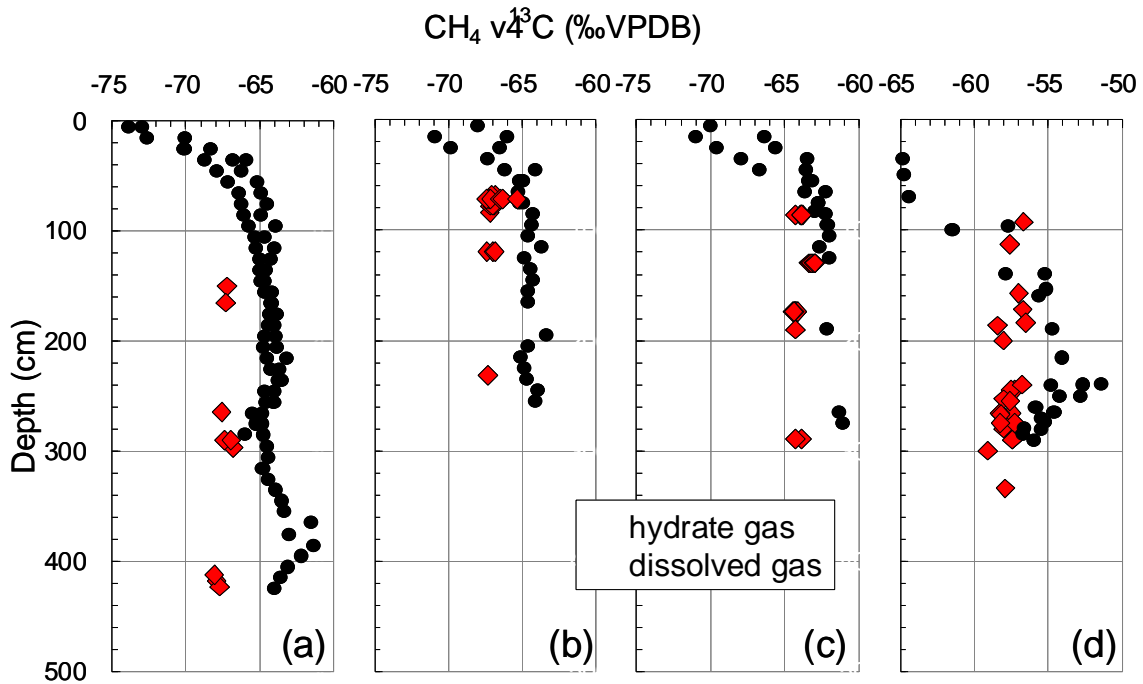


図3 ハイドレート解離ガス・間隙水溶存ガス中のメタン  $^{13}\text{C}$  の深さ分布．  
(a)Peschanka , (b)Malenky , (c)Goloustnoye , (d)Kukuy K-2 .

#### 4 . 測定結果および考察

メタンの  $^{13}\text{C}$  に関して、計4ヶ所でそれぞれ採取された複数コア分のハイドレート解離ガスおよび間隙水溶存ガスを深さ方向にプロットした(図3)．まず、ハイドレート解離ガスに注目すると、南湖盆のPeschankaおよびMalenkyでは  $^{13}\text{C}$  が-67‰程度、同じく南湖盆のGoloustnoyeでは-64‰程度、そして中央湖盆のKukuy K-2では-58~-56‰となっている．深さ方向については特に傾向は見られず、数m深までは  $^{13}\text{C}$  はほぼ一様であると言える．これらに対し、間隙水溶存ガスは湖底付近数10cm深以上でいずれも  $^{13}\text{C}$  が小さくなる傾向が見られるが、ハイドレートの存在深度ではおおむね一定とみられる．特徴的であるのは、いずれの地点においてもハイドレート解離ガスの  $^{13}\text{C}$  は間隙水溶存ガスの  $^{13}\text{C}$  より数‰程度小さめなことである．

同様の傾向はエタンに関しても見られる．図4はハイドレート解離ガスおよび間隙水溶存ガスのエタン  $^{13}\text{C}$  を深さ方向にプロットしたグラフである．解離ガス中のエタン濃度については、Goloustnoyeでは約1%前後、Kukuy K-2では約3-15%ほどもあり、特に後者については通常の結晶構造I型に加え、あるメタン・エタン組成で出現する結晶構造II型が混じっていることが判明している(Kida *et al.*, 2006)．Kukuy K-2のハイドレート解離ガス中のエタン  $^{13}\text{C}$  は-30~-25‰とばらつきがあるものの、間隙水溶存ガスのそれよりも明らかに小さい．

このことから、Hachikubo *et al.* (2007) が得た、ハイドレート生成時に炭素同位体分別はみられないという結果をふまえて以下のように解釈した．すなわち、図3~図4で示した各地点ではハイドレート生成時には間隙水溶存ガス中のメタン・エタンとも  $^{13}\text{C}$  が現在より数‰小さく、生成後に泥火山活動など何らかの原因で間隙水溶存ガスの  $^{13}\text{C}$  が増加し、現在に至ったと考えられる．一方、Kukuy K-2では現在も間隙水溶存ガス中のエタンがハイドレート相に部分的に取り込まれている可能性がある．

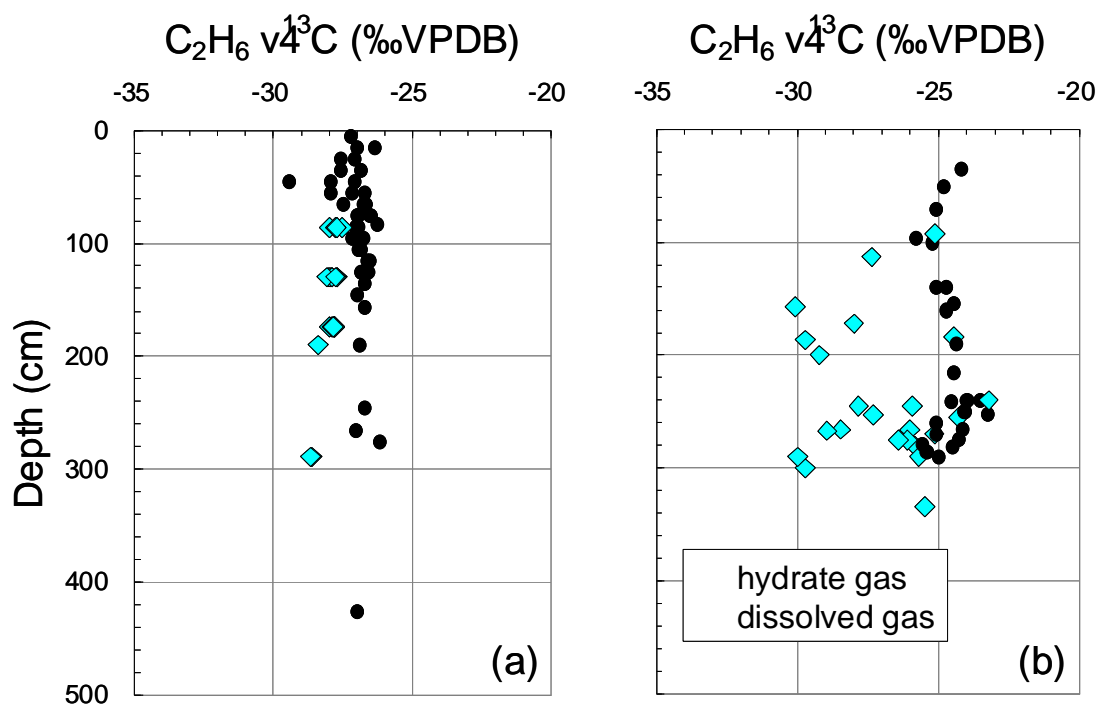


図4 ハイドレート解離ガス・間隙水溶存ガス中のエタン  $^{13}\text{C}$  の深さ分布。  
(a)Goloustnoye, (b)Kukuy K-2.

### 5. まとめと今後の課題

ガスハイドレート生成時のゲストガス同位体分別 (Hachikubo *et al.*, 2007) を用いて、天然ガスハイドレートに関する  $^{13}\text{C}$  プロファイルの解釈を試みた。しかしながら、ハイドレート相に固定されたガス分子が結晶外の分子と交換する可能性、同位体分別の結晶成長速度依存性、ガス気泡（湖底からのガスプルームの存在が音響探査で判明している）と溶存ガスとの間の同位体分別の検証、同位体分別の温度圧力依存性ならびに堆積物粒子による影響評価、また間隙水溶存ガス採取法の改良など、現時点では多くの課題が残されている。

### 参考文献

- 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, doi:10.1029/2007GL030557
- Kida, M., Khlystov, O., Zenskaya, T., Takahashi, N., Minami, H., Sakagami, H., Krylov, A., Hachikubo, A., Yamashita, S., Shoji, H., Poort, J. and Naudts, L., 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.
- Maekawa, T., 2004: Experimental study on isotopic fractionation in water during gas hydrate formation, *Geochem. J.*, **38**, 129-138.