

**天然ガスハイドレート生成時のメタン炭素安定同位体分別  
—バイカル湖南湖盆のハイドレート含有湖底堆積物の例—  
Carbon isotope fractionation of methane at the formation of natural  
gas hydrate — A case study of hydrate-bearing lake bottom  
sediment at the South Baikal Basin —**

八久保晶弘, 谷本純香, 山崎亮, 北桃生 (北見工業大学),  
Oleg Khlystov (ロシア科学アカデミーシベリア支部陸水学研究所),  
Gennadiy Kalmychkov (ロシア科学アカデミーシベリア支部地球化学研究所),  
Marc De Batist (ゲント大学), 坂上寛敏, 南尚嗣, 山下聡 (北見工業大学)  
Akihiro Hachikubo, Sumika Tanimoto, Ryo Yamazaki, Momoi Kita, Oleg Khlystov,  
Gennadiy Kalmychkov, Marc De Batist, Hirotohi Sakagami,  
Hirotsugu Minami, Satoshi Yamashita

### 1. はじめに

北見工業大学環境・エネルギー研究推進センターでは, ロシア科学アカデミーシベリア支部陸水学研究所およびベルギー・ゲント大学との共同研究体制を長年維持し続けている。我々の研究のターゲットは, 世界最深の湖であるロシア・バイカル湖の湖底堆積物中に存在する天然ガスハイドレート (GH) の生成過程である。これまでの調査のあらましについては, 既報<sup>1-6)</sup>を参照されたい。2016年8月には, 2009年から毎年続いている Multi-phase Gas Hydrate Project (MHP) の通算 8 回目の調査航海 (VER16-03) が行なわれ, 南湖盆および中央湖盆で計 17 本の天然 GH 含有湖底堆積物コアを採取した<sup>7)</sup>。このうち 8 本のコアは, 2015年8月にメタン (C<sub>1</sub>)・エタン (C<sub>2</sub>) 混合系の結晶構造 II 型結晶が発見された Kedr (2015年当初の Kedrovaya から改称された地名)<sup>6)</sup> および Kedr2 で採取されている (図 1)。

既報<sup>6)</sup>では, Kedr で採取された GH ガス・湖底堆積物中の堆積物ガスの炭化水素ガス組成 (C<sub>1</sub>/(C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>)) および C<sub>1</sub>・C<sub>2</sub> の水素同位体比に着目した。GH 含有コアは非含有コアに対して C<sub>2</sub> リッチであること, 結晶構造 II 型の GH ガスの C<sub>1</sub>/(C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>) は約 6~7 であること, GH ガスの C<sub>1</sub>δD は堆積物ガスのそれよりも約 5% 小さいこと, 同一地点ないし同一堆積物コア中の GH ガスの C<sub>2</sub>δD は結晶構造 I 型と II 型で明らかな差があり, 前者に対して後者は小さい, などの結果を得ている。特に C<sub>1</sub>δD の差に関しては, GH 生成時のメタン安定同位体分別<sup>8)</sup>から説明される。すなわち, GH 相に包接された C<sub>1</sub> の δD が環境相の C<sub>1</sub> の δD よりも 5% 小さいということは, GH が周囲の間隙水溶存メタンと平衡状態にあることを示唆する。しかしながら, 2015St1GC15 コアは例外的に GH ガス・堆積物ガスそれぞれの C<sub>1</sub>δD がほぼ同一であり, 差がみられなかった。この堆積物コア中の GH 結晶構造は, 湖底に近い方 (堆積物コア上方) から構造 II 型, 構造 I 型, 構造 II 型と並び<sup>6)</sup>, これまでに Kukuy K-2 泥火山等で報告されていたような, 常に構造 I 型の上方に構造 II 型が存在するパターンとは異なる。

一方, C<sub>1</sub>δ<sup>13</sup>C については, C<sub>1</sub>δD のような明らかな安定同位体分別がみられない<sup>8)</sup>。ところが, 堆積物粒子の存在により δ<sup>13</sup>C の大きい C<sub>1</sub> が GH 相に濃縮されるとの報告もある<sup>9)</sup>。本研究では, 南湖盆の Kedr および Kedr2 で得られた GH ガス・堆積物ガスのメタン炭素同位体比 (C<sub>1</sub>δ<sup>13</sup>C) に焦点を絞り, 報告する。

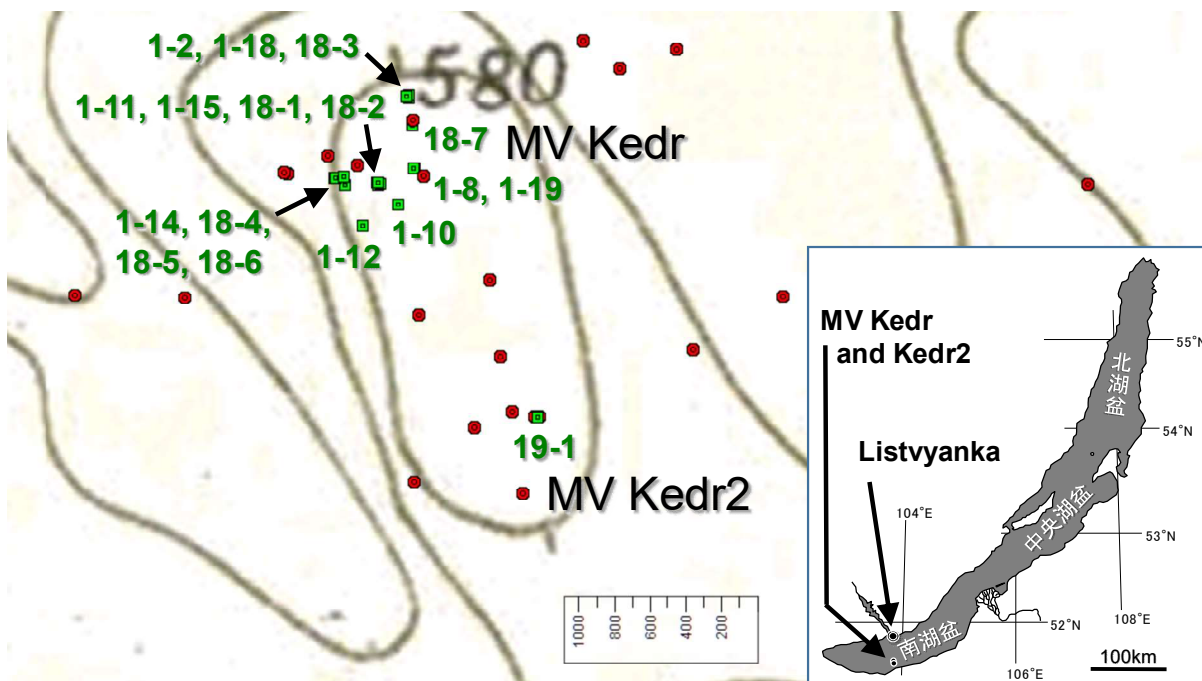


図1 バイカル湖南湖盆のKedr・Kedr2両泥火山付近における湖底堆積物コア採取地点(2015-2016年)。緑四角はGH含有コア(コア番号付き)、赤丸はGH非含有コア。水深約600mの緩やかな丘陵地形に小さな多数のポックマークが存在している。

## 2. 試料採取および分析方法

天然GHの採取されたKedrおよびKedr2(水深約600m)は、バイカル湖南湖盆の観光拠点である港町、Listvyankaから南方約30kmに位置する泥火山である(図1)。2015年調査ではSt1(Kedr)、2016年調査ではSt18(Kedr)およびSt19(Kedr2)とstation名が付けられている。KedrおよびKedr2はそれぞれ直径約1kmの丘陵状の地形であり、VER15-03調査航海に先立ち2015年に調査船*G. Titov*号で実施されたマルチビームエコーサウンダー物理探査によれば、高さ数10m規模のマウンドやポックマークが泥火山上に多数存在している<sup>10)</sup>。

調査船*G. Yu. Vereshchagin*号によるVER15-03(2015年8月)およびVER16-03(2016年8月)調査航海にて、重力コアラーを用いてそれぞれ18本(GH含有コア9本)、22本(同8本)の湖底堆積物コアを得た。GHガスについては、船上にて水上置換法で8mLバイアル瓶に採取し、防腐剤として塩化ベンザルコニウム水溶液(50wt%)を0.2mL注入した。また、半割した堆積物コア断面から40cmおきに先端カットシリンジを用いて堆積物10mLを採取し、飽和NaCl水溶液10mLとともに25mLバイアル瓶に封入し、ヘッドスペース5mLをヘリウムで置換してからよく振盪することで堆積物ガスを得た。これらの試料について、ガスクロマトグラフでガス組成を、また安定同位体比質量分析装置でC<sub>1</sub>の炭素安定同位体比(C<sub>1</sub>δ<sup>13</sup>C)をそれぞれ測定した。

## 3. ガス分析結果および考察

GHガスおよび堆積物ガスに含まれる、メタンの炭素同位体比(C<sub>1</sub>δ<sup>13</sup>C)の深度プロファイルを図2に示す。なお、データについては2016年調査のものから代表的な

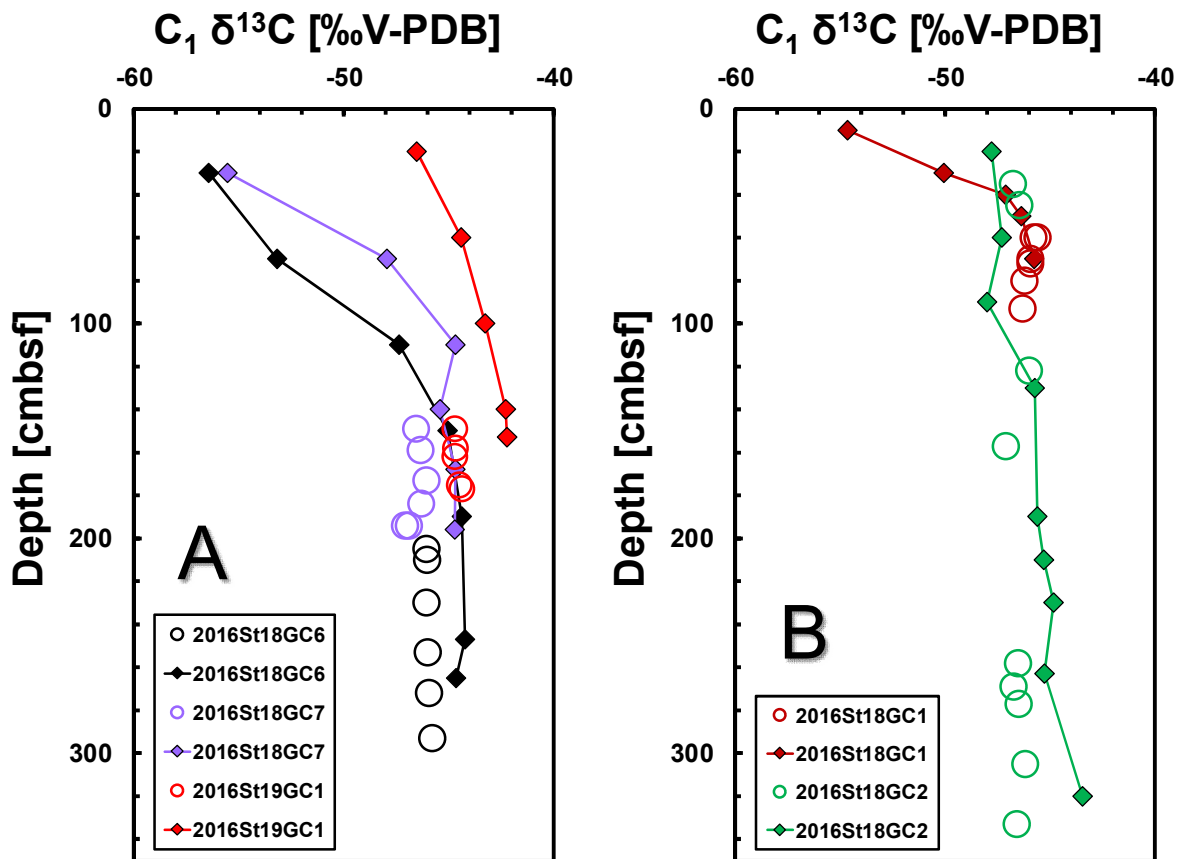


図 2 GH ガス (記号○) および堆積物ガス (記号◆) の  $C_1 \delta^{13}C$  の深さ方向プロファイルの代表例。A)ではいずれも GH ガスの  $C_1 \delta^{13}C$  が堆積物ガスより小さい。一方、B)では両者がほぼ同程度 (2016St18GC1) か、深さ方向で大小関係が逆転している (2016St18GC2)。

5 コアのみを抜粋している。左図 (A) では、堆積物ガスの  $C_1 \delta^{13}C$  は深度とともに増加し、コアごとに一定の値に収束している。湖底に近い表層では、当該深度での微生物起源  $C_1$  の生成により  $C_1 \delta^{13}C$  は小さいが、深部から供給される熱分解起源  $C_1$  との混合により  $C_1 \delta^{13}C$  が増加していると解釈される。注目すべきは、同深度での GH ガスと堆積物ガスとの間に  $C_1 \delta^{13}C$  の明瞭な差がみられることで、どのコアも前者は后者より 1~2‰小さい。一方、右図 (B) では両者がほぼ同程度か (2016St18GC1)、深度によって大小関係が逆転している (2016St18GC2) ことがわかる。また、Kedr および Kedr2 で得られた全ての GH 含有コアについて、GH ガスと堆積物ガスとの間の  $C_1 \delta^{13}C$  の差を求めたところ、Kedr 泥火山の中心部のポックマーク (窪み) から得られた 2015St1GC11・2015St1GC15・2016St18GC1・2016St18GC2 の 4 コアでは、 $-0.2 \pm 0.8\text{‰}$  で両者にほとんど違いはなかったが、他の 9 コアでは  $1.7 \pm 0.4\text{‰}$  であり、GH ガスのほうが軽い  $C_1$  ( $^{12}CH_4$ ) を優先的に包接していた。

人工的に  $C_1$  ハイドレートを生成した場合、 $C_1$  の炭素同位体分別はみられない<sup>8)</sup>ことから、 $C_1 \delta^{13}C$  は GH ガス・堆積物ガスで両者に違いはない、と予想される。しかしながら、多孔質媒体である珪藻を混ぜて  $C_1$  ハイドレートを生成すると、GH 相に  $C_1 \delta^{13}C$  の大きい、すなわち重い  $C_1$  が優先的に包接される、との実験結果もあり<sup>9)</sup>、バイカル湖の結果は全くの逆傾向を示している。一方、オホーツク海網走沖の天然 GH に付着し

ていた堆積物（主成分は珪藻， $\text{FeS}_2$ ， $\text{CaCO}_3$  など）を混ぜて  $\text{C}_1$  ハイドレートを生成的に生成した例では，バイカル湖の結果と同様，軽い  $\text{C}_1$  を GH 相に優先的に包接するとの結果を得ている<sup>11)</sup>。また，堆積物含水率の違いが  $\text{C}_1$  の炭素同位体分別に影響を与えているとの報告もある<sup>11)</sup>。このように，天然堆積物の細孔効果が  $\text{C}_1$  の炭素同位体分別に及ぼす効果については未だ不明な点が多いものの，堆積物粒子の存在が，純粋な  $\text{C}_1$  ハイドレートの場合とは異なる同位体効果を生む可能性がある。すなわち，「天然堆積物の混じる環境では  $\text{C}_1$   $\delta^{13}\text{C}$  の 1~2‰ 小さい（軽い） $\text{C}_1$  を優先的に GH 相に包接する」と解釈すれば，そのような GH 含有コアが得られた地点では，GH 結晶は環境の間隙水溶存メタンと平衡状態にある，ということになる。とすると，むしろ両者の差がほとんどなかった 2015St1GC11・2015St1GC15・2016St18GC1・2016St18GC2 の 4 コアが得られた地点では，何らかの異常の存在が示唆される。

前述のように，既報<sup>6)</sup>では 2015St1GC15 コア中の GH 結晶が浅層から構造 I 型，II 型，I 型と並び， $\text{C}_1$   $\delta\text{D}$  にも異常がみられた。2016St18GC2 コアでもほぼ同様の GH 結晶構造の産状であることから，Kedr 泥火山の中心部のポックマークでは，GH 結晶が環境の間隙水溶存メタンと平衡状態にはない，例えば GH 結晶の解離過程にある，などの可能性がある。堆積層深部で作られた熱分解起源ガスが湖底表層に供給される時，チムニー状の GH からなる供給路が存在すると考えられる。しかしながら，GH 生成によりガス供給路が閉塞するなどの状況もありうる。その場合，ガス供給の止まった結晶構造 I 型の  $\text{C}_1$ ・ $\text{C}_2$  混合 GH の一部は間隙水中に溶解し，一方で  $\text{C}_2$  をさらに濃縮した結晶構造 II 型の GH を再生成したのではないかと考えられる。

## 謝辞

調査船 *G. Yu. Vereshchagin* 号の乗組員ならびに乗船研究者・学生の皆様にはお世話になりました。本研究は科学研究費（基盤研究 B: 26303021; 16H05760）の助成を受けて実施された。

## 【参考・引用文献】

- 1) Hachikubo, A., *et al.*, 2009: *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L18504, doi:10.1029/2009GL039805.
- 2) Hachikubo, A., *et al.*, 2010: *Geo-Mar. Lett.*, **30**, 321–329.
- 3) Hachikubo, A., *et al.*, 2012: *Geo-Mar. Lett.*, **32**, 419–426.
- 4) Khlystov, O., *et al.*, 2013: *J. Asian Earth Sci.*, **62**, 162–166.
- 5) 八久保晶弘, 2013: 低温科学, **71**, 141–151.
- 6) 八久保晶弘ほか, 2016: 北海道の雪氷, **35**, 95–98.
- 7) Minami, H., *et al.*, 2017: *Operation Report of MHP III-16*, R/V G. U. Vereshchagin Cruise, VER-16-03, ERC, KIT, 143pp.
- 8) Hachikubo, A., *et al.*, 2007: *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L21502, doi:10.1029/2007GL030557.
- 9) 太田有香ほか, 2016: 雪氷, **78**(5), 281–290.
- 10) Minami, H., *et al.*, 2016: *Operation Report of MHP II-15*, R/V G. U. Vereshchagin Cruise, VER-15-03, ERC, KIT, 157pp.
- 11) 谷本純香ほか, 2016: 雪氷研究大会（2016・名古屋）講演予稿集, 213.