

# CO<sub>2</sub>ハイドレートに関するガス相とハイドレート相間の ゲスト安定同位体分別

## Isotopic fractionation of CO<sub>2</sub> hydrate between gas and hydrate phases

木村 宏海<sup>1</sup>, 八久保 晶弘<sup>1</sup>, 竹谷 敏<sup>2</sup>

Hiroki Kimura<sup>1</sup>, Akihiro Hachikubo<sup>1</sup>, Satoshi Takeya<sup>2</sup>

Corresponding author: hachi@mail.kitami-it.ac.jp (A. Hachikubo)

CO<sub>2</sub>ハイドレート生成時の炭素同位体分別については、軽いCO<sub>2</sub>分子がハイドレート相に包接されやすいとの報告があるが、情報が極めて少ない。本研究では、CO<sub>2</sub>ハイドレートを人工的に生成し、広い温度範囲におけるCO<sub>2</sub>の炭素同位体分別の測定を行なうとともに、その同位体分別から予想される同位体分子種間のCO<sub>2</sub>ハイドレート平衡圧の違いについて調べた結果についても合わせて報告する。

### 1. はじめに

天然に存在するガスハイドレートの大半は、メタンを主成分として包接する、いわゆるメタンハイドレートであるが、天然のCO<sub>2</sub>ハイドレートも存在している。その例は世界的にも珍しく、沖縄トラフで地球深層ガス起源のCO<sub>2</sub>が水深1335~1550 mの海底から湧き出し、結晶を生成している<sup>1)</sup>。一方では惑星科学の分野において、火星の極冠部にCO<sub>2</sub>ハイドレートが存在する可能性が古くから議論されている<sup>2)</sup>。このように、天然のCO<sub>2</sub>ハイドレートは魅力的な研究対象であるが、実際に何をどのように採取して、どのような項目を測定すると何が分かるのか、についてはほとんど検討されていない。

CO<sub>2</sub>は炭素と酸素で構成されているため、両者の安定同位体とその組み合わせにより複数種類の同位体分子種(アイソトポログ)が存在している。例えば、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の存在比はCO<sub>2</sub>全体の約1.1%であり、残りはほぼ<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>である。地球化学分野では、炭素の安定同位体比をCO<sub>2</sub>や炭化水素ガスの起源を知る指標として用いている。また、<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oのような、酸素の安定同位体比が異なるものも、CO<sub>2</sub>全体の約0.2%の割合で存在している。CO<sub>2</sub>ハイドレート生成時の炭素安定同位体分別に関する唯一の報告であるLuzi *et al.* (2011)では、-5°Cで結晶を生成し、ハイドレート相のCO<sub>2</sub> δ<sup>13</sup>Cはガス相より0.9‰小さいことを示した<sup>3)</sup>。このことは、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>より<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の方がハイドレート相に包接されやすいことを示している。

ガスハイドレート生成時のゲストガスの安定同位体分別は、ガスハイドレートの生成・維持・分解過程等を議論する上で重要な情報である。そもそも何故、このような分別が起こるのか、このメカニズムについては未だ解明されたとはいえないが、安定同位体分別を引き起こす直接的原因としては、同位体分子種の違いによるガスハイドレート平衡圧の差であると考えられる。近年、CH<sub>4</sub>とCH<sub>3</sub>Dをそれぞれ包接するハイドレートの平衡圧の差が検出され、メタンハイドレート生成時のメタン水素安定同位体分別の結果と調和的であることが示された<sup>4)</sup>。

そこで本研究では、CO<sub>2</sub>ハイドレートを人工的に生成し、広い温度範囲で結晶生成時の安定同位体分別の測定を行なうとともに、CO<sub>2</sub>ハイドレート生成時の炭素同位体分別から予想される同位体分子種間のCO<sub>2</sub>ハイドレート平衡圧の差について、実測した結果を報告する。また、測定が困難な酸素に関するCO<sub>2</sub>同位体分子種(<sup>16</sup>O<sub>2</sub>に対する<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oと<sup>16</sup>O<sup>17</sup>O)についても考察を行なった。

### 2. サンプルの生成方法および測定方法

炭素の安定同位体分別に用いた試料のゲストガスには、高純度二酸化炭素ガス(99.999%, 高千穂化学工業、ただし<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>としては純度約99%)を用いた。本研究では、-30°C・-18°C・-15°C・-10°C・-5°C・0°C・+1°C・+5°Cの各温度においてCO<sub>2</sub>ハイドレートを生成した。氷点下温度

<sup>1</sup> 北見工業大学  
<sup>2</sup> 産業技術総合研究所

Kitami Institute of Technology  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

の実験の際には、容積 30 mL のステンレス製耐圧容器に、 $-20^{\circ}\text{C}$  の低温室で粉末氷 0.7 g を封入した (図 1). 生成温度が  $+5^{\circ}\text{C}$  の際には、容積 145 mL の攪拌装置付きステンレス製耐圧容器に蒸留水 5.3 g を封入した (図 2). いずれも液体窒素温度下で真空引きした後、 $\text{CO}_2$  ガスで加圧し、各温度条件でハイドレート平衡圧以上、かつ  $\text{CO}_2$  の液化圧以下となるようにガスを導入した. 耐圧容器は低温室内あるいは精密恒温槽内に静置することで、 $-30^{\circ}\text{C}$  から  $+5^{\circ}\text{C}$  までの任意温度に制御し、 $\text{CO}_2$  ハイドレートを生成した. 結晶の生成が十分進行し、内圧が安定してから、結晶に包接されなかったガス (以下、残ガス) を採取した. その後、余剰ガスを排出し、液体窒素温度下で結晶を採取した. 残ガスについては、容器を真空ラインに接続し、大気圧程度に圧力を調整した. ハイドレート解離ガスについては、真空ライン内で結晶試料を解離させることで得た.

それぞれのガス試料をシリンジインジェクションにより、安定同位体質量分析装置 (Delta V, サーモフィッシャーサイエンティフィック) に導入した. 残ガスとハイドレート解離ガスの二酸化炭素の  $\delta^{13}\text{C}$  について測定し、残ガス相の  $\delta^{13}\text{C}$  とハイドレート相の  $\delta^{13}\text{C}$  の差 (残ガス相  $\delta^{13}\text{C}$  - ハイドレート相  $\delta^{13}\text{C}$ ) を求めた. この差が正の値である場合、ハイドレートに軽い  $\text{CO}_2$ 、すなわち  $^{12}\text{CO}_2$  が相対的に包接されやすいことを表わし、逆に負の値である場合、ハイドレートに重い  $\text{CO}_2$ 、すなわち  $^{13}\text{CO}_2$  が相対的に包接されやすいことを表わしている.

一方では、以下の方法で  $\text{CO}_2$  ハイドレート平衡圧の精密測定を実施した. 容積 6 mL の小型のステンレス製耐圧容器 2 個に粉末氷 1 g をそれぞれ封入し、液体窒素温度下で真空引きした後、一方は高純度二酸化炭素ガス (同上)、他方は  $^{13}\text{CO}_2$  (純度 99%, 太陽日酸) で容器を適量加圧した. その後、ゆっくり昇温させて粉末氷を徐々に融解させ、それぞれの  $\text{CO}_2$  ハイドレートを生成した. 次に、事前に温度を  $-4^{\circ}\text{C}$  に設定した精密恒温水槽に耐圧容器を移し、温度  $-4^{\circ}\text{C}$  近辺から  $0.4^{\circ}\text{C}$  温度上昇しては  $0.2^{\circ}\text{C}$  温度下降する、を繰り返し、内圧が安定したところで温度・圧力を記録し、ガス・ $\text{H}_2\text{O}$ ・ハイドレートの三相共存状態のデータを得た.

なお、測定系については以下のような工夫を施した. 圧力センサ (AP-14S, キーエンス) はシ

リコンシーラントを用いて防水を施し、耐圧容器と圧力計一式を全て恒温水槽内に沈め、温度変化等の影響を最小限に抑えた (図 3). 圧力計の校正には、上記の測定系を用いて、高純度二酸化炭素ガス (同上) の液化圧 (約 3~4 MPa の範囲) を利用して行なった. なお、温度測定については精密温度計 (testo 735) を用いた. 実測に基づく、恒温水槽の温度制御誤差は  $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$  だった. 理論的には、真の平衡圧に達するには無限の時間がかかるため、真値は温度上昇・下降時それぞれの圧力測定値の間にあると推定した.

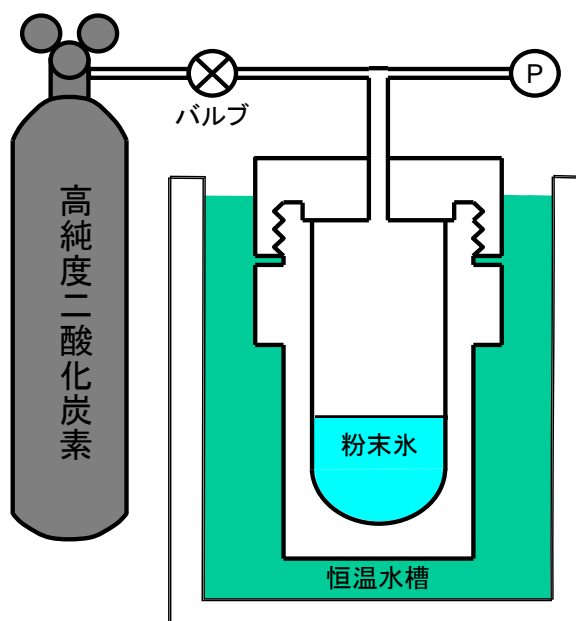


図 1 氷点下の温度領域での試料作成時の配管接続図

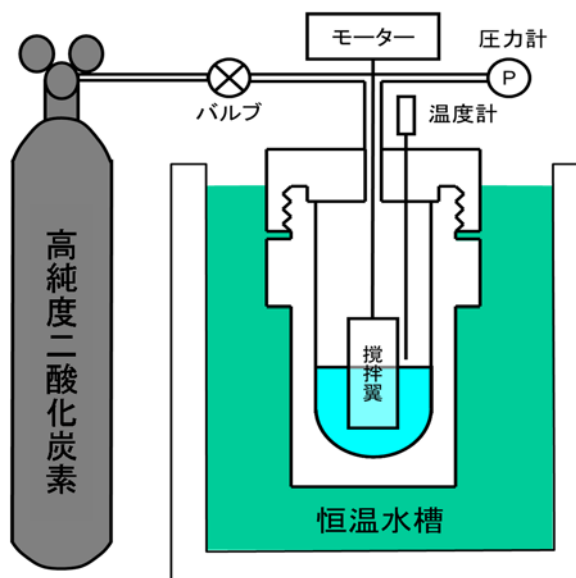


図 2 氷点以上の温度領域での試料作成時の配管接続図

いと考えられる。

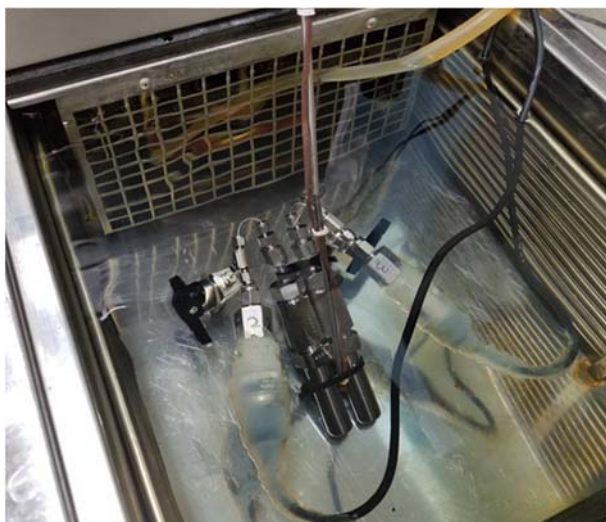


図3 平衡圧の精密測定実験の様子(圧力センサ出力の温度依存性を考慮し、圧力計本体も含め、耐圧容器と同じ低温下で制御した)

### 3. 測定結果

CO<sub>2</sub> ハイドレート生成時の CO<sub>2</sub> の炭素安定同位体分別については、 $-30^{\circ}\text{C}$  から  $+5^{\circ}\text{C}$  の広範囲にわたり、常に残ガス相の  $\delta^{13}\text{C}$  がハイドレート相よりも  $1.0\sim 1.5\%$  程度大きい、という結果を得た。このことは、ハイドレート相には相対的に軽い CO<sub>2</sub>、すなわち <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> を、わずかな割合ではあるが、優先的に包接する傾向を示している。また、 $-5^{\circ}\text{C}$  における  $0.9\%$  の分別を報告した先行研究<sup>3)</sup>の結果とも調和している。この炭素安定同位体分別の温度依存性については、低温になるにつれて、分別が若干大きくなる傾向が見受けられたが、安定同位体測定に関する測定誤差を考慮すると、未だ確かであるとは言えない。

CO<sub>2</sub> ハイドレート平衡圧の精密測定については、<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> ハイドレート平衡圧よりも <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> ハイドレート平衡圧の方がわずかながら高い、との結果を得た。具体的には、 $-4^{\circ}\text{C}\sim +6^{\circ}\text{C}$  の温度範囲内で  $0.007\sim 0.012\text{ MPa}$  だけ高く、平均して約  $0.009\text{ MPa}$  高かった。なお、平衡圧データの圧力に関する誤差範囲は、圧力計表示値の再現性等を実験データから考慮した結果、 $\pm 0.004\text{ MPa}$  である。したがって、温度の誤差範囲 ( $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ ) を加味しても、本実験で求められた同位体分子種間の CO<sub>2</sub> ハイドレート平衡圧の差は、ぎりぎりまで有意であると考えられる。なお、<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> ハイドレート平衡圧に関しては、文献値<sup>5)</sup>とおおむね一致しており、本測定で得られたデータの信頼性は高

### 4. 考察およびまとめ

メタンハイドレート生成時のメタン安定同位体分別に関する先行研究<sup>6)</sup>では、メタンの炭素安定同位体分別はほとんどみられない。すなわち、残ガス相  $\delta^{13}\text{C}$  とハイドレート相  $\delta^{13}\text{C}$  との差は誤差範囲内である。一方、メタンの水素安定同位体分別は検出されており、残ガス相  $\delta\text{D}$  よりもハイドレート相  $\delta\text{D}$  の方が  $4.8\pm 0.4\%$  小さい。このことは、ハイドレート相に相対的に軽い CH<sub>4</sub> が包接されやすく、逆に包接されにくい CH<sub>3</sub>D は残ガス相に残りやすいことを示している。

これらの結果は、同位体分子種を包接するガスハイドレート平衡圧の差で説明することが可能である。メタンハイドレート生成時のメタン炭素安定同位体分別がみられないのは、<sup>12</sup>CH<sub>4</sub> ハイドレートと <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> ハイドレートの平衡圧の差がほとんどないからであり、このことは最近、実測で確認されている<sup>7)</sup>。また、CH<sub>4</sub> ハイドレートと CH<sub>3</sub>D ハイドレートそれぞれの平衡圧を比較すると、後者の方がわずかに高い<sup>4)</sup>。同じメタンであっても、同位体分子種同士の「混合ガス」である、との認識に立てばわかりやすい。つまり、それぞれの同位体分子種という「成分」が、ハイドレート平衡圧の差を生み、それがハイドレート結晶に包接されやすい、されにくい、の違いをもたらしていると考えられる。

以上のことを、本研究で対象としている CO<sub>2</sub> ハイドレートに関する考察に適用すると、以下のようなになる。実験結果から、<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> ハイドレート平衡圧よりも <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> ハイドレート平衡圧の方がわずかに高いことが示された。このことは、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> の方がハイドレート相に相対的に取り込まれにくいことを示唆する。すると、安定同位体分別としては、残ガス相に <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> がより残存することになり、残ガス相の  $\delta^{13}\text{C}$  がハイドレート相よりも  $1.0\sim 1.5\%$  程度大きい、との実験結果に合致している。これらの関係は先行研究<sup>4, 6, 7)</sup>の結果と調和的である。

なお、同位体分子種間の包接のされ方の違いについては、ゲスト分子のサイズ、ないし分子間距離が係わっていると考えられる。同位体分子種のこうした情報は乏しいため、今後は分子動力学法など、数値計算分野からの異なるアプローチが必要と考えられる。

最後に、CO<sub>2</sub>を構成する酸素同位体比の違いについて考察をまとめる。CO<sub>2</sub>には、C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>のほか、C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>OとC<sup>16</sup>O<sup>17</sup>Oで合わせて3種類の分子量の異なる分子が存在する。酸素の安定同位体比測定そのものについては、技術的に実施は可能である。しかしながら、これらを選択的に包接するCO<sub>2</sub>ハイドレート試料を生成する、ないし解離させて包接ガスを得る、ということが困難である。その根本的原因として、CO<sub>2</sub>はH<sub>2</sub>Oに溶けやすいという性質が挙げられる。このとき、ゲストであるCO<sub>2</sub>とホストであるH<sub>2</sub>Oとの間で酸素に関する同位体交換が行われることにより、CO<sub>2</sub>はH<sub>2</sub>Oの酸素安定同位体の情報を持つことになる。このことを逆に利用して、ホストとしてH<sub>2</sub><sup>16</sup>OとH<sub>2</sub><sup>18</sup>Oをそれぞれ用意して、同位体交換させる方法が考えられるが、この場合はホストの同位体効果を排除できない。したがって現段階の結論としては、CO<sub>2</sub>ハイドレート生成時の酸素安定同位体分別については、実験的に確認することは困難である。

#### 【謝辞】

真空ライン等の実験系の一部については、科学研究費(基盤研究 B:26303021)の助成を受けた。

#### 【参考文献】

- 1) Sakai, H., Gamo, T., Kim, E-S., Tsutsumi, M., Tanaka, T., *et al.* (1990): Venting of carbon dioxide-rich fluid and hydrate formation in mid-Okinawa Trough backarc basin. *Science*, **248**, 1093–1096.
- 2) Miller, S. L. and Smythe, W. D. (1970): Carbon dioxide clathrate in the Martian ice cap: *Science*, **170**, 531–533.
- 3) Luzi, M., Schicks, J. M. and Erzinger, J. (2011): Carbon isotopic fractionation of synthetic methane and carbon dioxide hydrates. *Proc. 7th Int. Conf. Gas Hydrates (ICGH2011)*, Edinburgh, Scotland, UK, July 17–21, 2011.
- 4) Ozeki, T., Kikuchi, Y., Takeya, S. and Hachikubo, A. (2018): Phase equilibrium of isotopologue methane hydrates enclathrated CH<sub>3</sub>D and CD<sub>4</sub>. *J. Chem. Eng. Data*, **63**(6), 2266–2270, doi: 10.1021/acs.jced.8b00203.
- 5) Larson, S. D. (1955): Phase studies of the two-component carbon dioxide-water system involving the carbon dioxide hydrate. Ph.D. Thesis, University of Illinois, Urbana, IL, USA, 84 pp.
- 6) Hachikubo, A., Kosaka, T., Kida, M., Krylov, A., Sakagami, H., *et al.* (2007): Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases. *Geophys. Res. Lett*, **34**, L21502, doi:10.1029/2007GL030557.
- 7) 菊池優樹, 八久保晶弘, 小関貴弘, 竹谷敏 (2019): 炭素安定同位体分別の異なるメタンを包接するハイドレートの平衡圧. 雪氷研究大会(2019・山形)講演要旨集, 21.