ハイドレート含有堆積物中における包接ガスと堆積物ガス間の安定同位体分別

Isotopic fractionation between hydrate-bound and sediment gases in hydrate-bearing sediment cores

木村 宏海[1]，八久保 晶弘[1]，Oleg Khlystov[2]，Gennadiy Kalmychkov[3]，
Marc De Batist[4]，坂上寛敏[1]，南尚嗣[1]，山下聡[1]

Hiromi Kimura[1], Akihiro Hachikubo[1], Oleg Khlystov[2], Gennadiy Kalmychkov[3],
Marc De Batist[4], Hirotoshi Sakagami[1], Hirotsugu Minami[1], Satoshi Yamashita[1]
Corresponding author: hachi@mail.kitami-it.ac.jp (A. Hachikubo)

多数の天然ガスハイドレートが発見・回収されているロシア・バイカル湖では，北見工業大学がロシア・ベルギーの各研究機関との共同研究調査を継続している．本研究では，ハイドレート包接ガスと堆積物中のガスとの間の炭化水素安定同位体比の差から，天然ガスハイドレートの状態に関する情報を得られる，との考えの下，バイカル湖のハイドレート包接メタンの安定同位体比に関する調査を実施した．その結果，深部からのガス供給が止まり，ガスハイドレートが分解しつつある地点を特定できる可能性が示唆された．

１．はじめに

ガスハイドレートとは水分子がカゴ状の構造を形成し，その中に気体分子を包接する，低温・高圧の条件下で安定な結晶である．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．天然ガスハイドレートは，自然界では永久凍土の下層や海底・湖底表層堆積物中などに広く分布しており，次世代エネルギー資源としても注目されている．しかしながら，その一方ではメタンは温室効果ガスの一種であり，天然ガスハイドレートの解離による地球温暖化への影響が懸念されている．したがって，天然ガスハイドレートの生成・解離プロセスの理解は，地球環境システムにおける天然ガスハイドレートの役割の解明に役立つと考えられる．

メタンは炭素と水素から構成され，複数種類のアイソトポログ（同位体分子種）が存在し，$^{12}CH_4$，$^{13}CH_4$，$CH_3{}^2H$ などがある．例えば水素に関しては，^2H は全体の天然存在比で 0.01%のオーダーであり，残りはほぼ ^1H である．人工的にメタンハイドレートを生成した場合，ハイドレート包接ガスとハイドレートに取り込まれなかった耐圧容器内の残ガスとの間で，ゲストガス安定同位体分別が起こる[1]．メタンハイドレート生成時の炭素安定同位体分別は，通常の安定同位体質量分析装置の検出限界以下であり，差はほとんどない．一方，水素安定同位体分別に関しては，ハイドレート包接ガスの方が残ガスに比べて 5‰程度相対的に軽いメタンを包接する[1]．この事実は，$CH_3{}^2H$ ハイドレートの平衡圧が CH_4 ハイドレートの平衡圧よりも若干高く[2]，$CH_3{}^2H$ が相対的にハイドレートに包接されにくいことと矛盾しない．このことを利用して，天然ガスハイドレートのハイドレート包接ガスと，結晶周りの環境ガスである堆積物中のガス（間隙水溶存ガスや気泡など）との間のメタン安定同位体比の差から，天然ガスハイドレートが採取された地点でそもそも結晶がどのような状態にあるのか，などのガスハイドレート生成・解離プロセスに関する情報が得られるのではないかと考えられる．

本研究で対象としているバイカル湖は，淡水環境下で唯一天然ガスハイドレートが存在する場所である．また北見工業大学では長年にわたり，ロシア・ベルギーとの共同研究体制を継続し，これまでに 200 本近くにも及ぶ天然ガスハイドレ

[1] 北見工業大学　Kitami Institute of Technology
[2] ロシア陸水学研究所　Limnological Institute, SB RAS
[3] ロシア地球化学研究所　Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS
[4] ゲント大学　Ghent University

Copyright©2021 公益社団法人日本雪氷学会
The Japanese Society of Snow and Ice

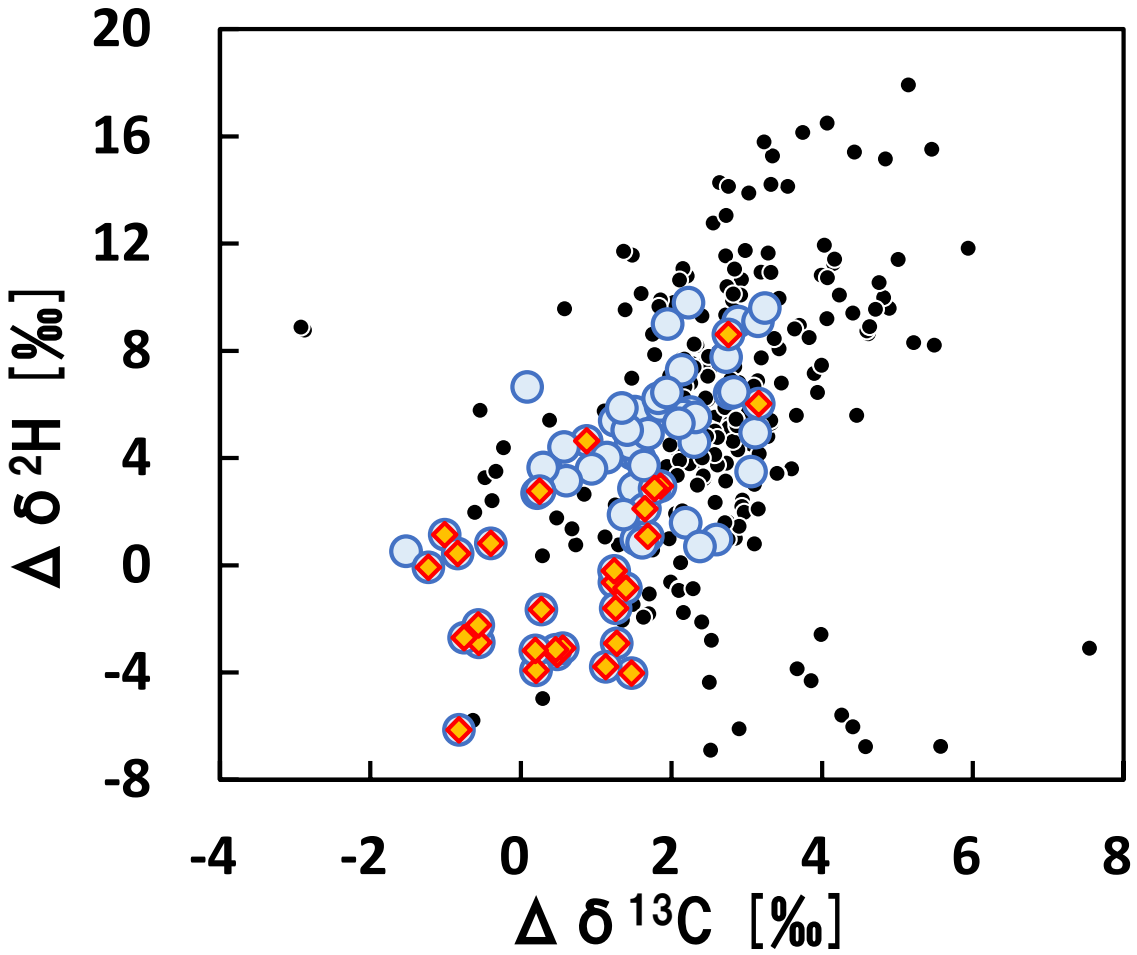

図１　$\delta^{13}C$（横軸）および $\delta^{2}H$（縦軸）に関する Δδ 値（堆積物ガス δ 値－ハイドレート包接ガスの δ 値）の関係（2014～2019 年における全データ）．南湖盆 Kedr 泥火山の全てのコア（記号○），そのうちガスハイドレート解離が予想されるコア（記号◆）．

ート含有堆積物コアが得られている．本研究では，2014～2019 年のバイカル湖調査で得られたハイドレート包接ガス中および堆積物ガス中のそれぞれのメタン安定同位体比に関する分析結果を整理し，堆積層深部からのガス供給が止まり，ガスハイドレート結晶が分解しつつある地点を特定できる可能性について紹介する．

２．サンプル採取方法

調査船 *G. Yu. Vereshchagin* 号による 2014 年から 2019 年での調査において，計 97 本のガスハイドレート含有堆積物コアがバイカル湖の中央湖盆・南湖盆で採取されている．コア採取地点の選定については，ガス湧出地点ないし湖底地形が特徴的（マウンドやポックマーク等が存在）である地点を選び，重力コアラーを用いて堆積物コアを採取した．その後，船上にて速やかに回収された分解前の天然ガスハイドレート結晶を，水上置換法を用いてバケツの水の中で分解させ，バイアル瓶にハイドレート包接ガスを採取した．また，堆積物ガスに関しては，半割した堆積物コアの断面から，天然ガスハイドレートの存在しない部分の堆積物に含まれるガスを，ヘッドスペースガス法により採取した．その後，ハイドレート包接ガスと堆積物ガスを，シリンジインジェクションにより安定同位体比質量分析装置（CF-IRMS, Delta V, Thermo Fisher Scientific）に導入し，ハイドレート包接メタンおよび堆積物ガス中のメタンそれぞれの炭素・水素安定同位体比について測定を行った．スケールについてはそれぞれ，V-PDB および V-SMOW を基準とした δ 値に換算した．

３．測定結果

炭素・水素の安定同位体比の結果を図１に示す．Δδ 値は，堆積物ガスの炭素・水素のそれぞれの δ 値からハイドレート包接ガスのそれぞれの δ 値

Copyright©2021 公益社団法人日本雪氷学会
The Japanese Society of Snow and Ice

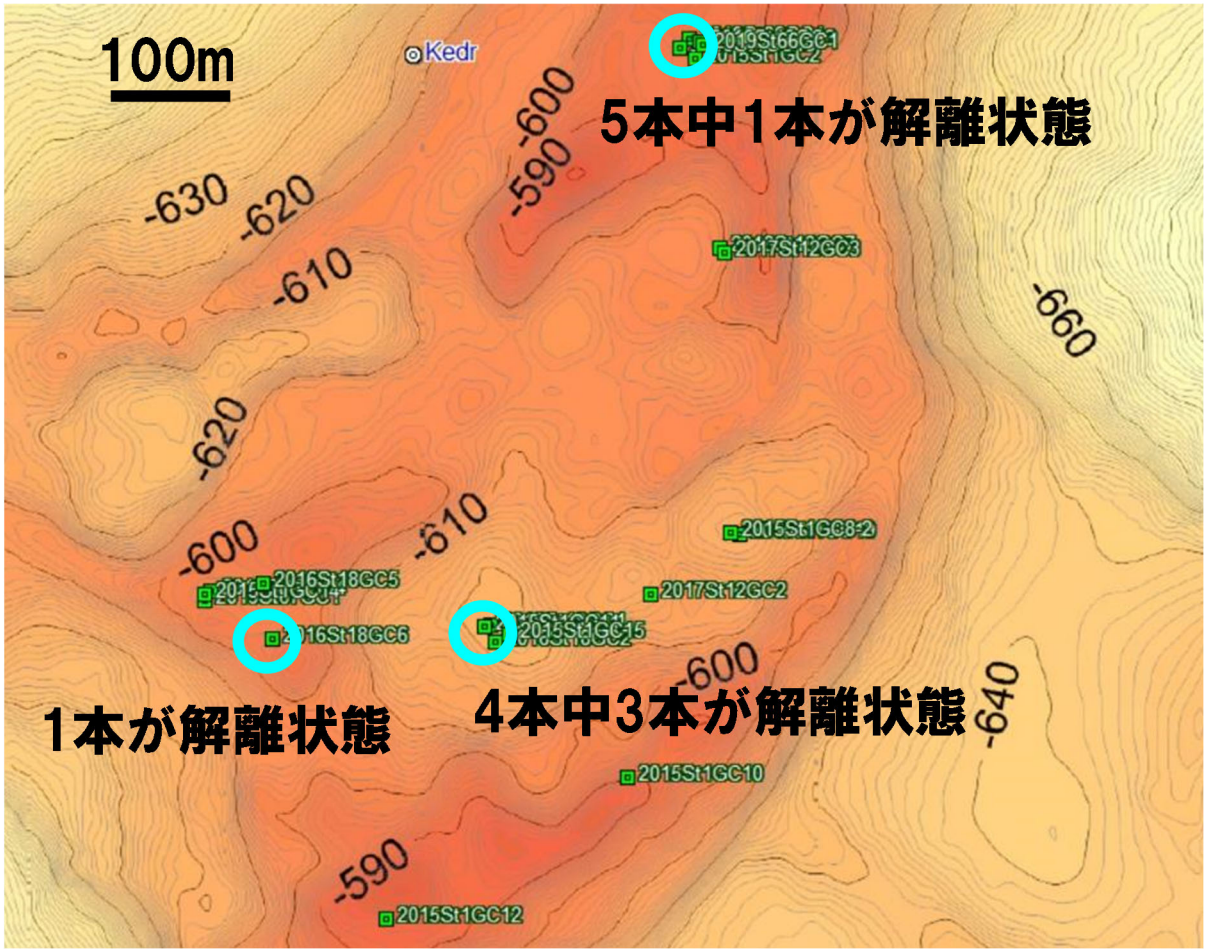

図２　南湖盆 Kedr 泥火山頂上部の複雑な湖底地形図．ガスハイドレート含有堆積物コアが採取された地点とそのコア名（記号■）．Δδ 値の関係からガスハイドレートの解離が示唆されている地点（記号●）．

を差し引いた値として定義する．また，堆積物ガスに関しては，ハイドレート包接ガスの採取深度に最も近い位置のデータを用いた．図１からは，$\Delta\delta^{13}C$ と $\Delta\delta^{2}H$ との関係はばらつきが大きいものの，ゆるやかな正の相関が認められる．

炭素安定同位体比に着目すると，$\Delta\delta^{13}C$ は+2‰付近を中心に広く分布している．これに対し，水素安定同位体比については，$\Delta\delta^{2}H$ は+5‰付近が全データの平均値である．すなわち，データの大半は炭素･水素とも Δδ 値が正の値を示している．このことは，わずかな割合ではあるものの，相対的に軽いメタンである $^{12}CH_4$ が，$^{13}CH_4$ や $CH_3{}^{2}H$ よりもハイドレート包接ガスとして多く取り込まれていることを示している．

ここで，南湖盆の Kedr 泥火山で得られたデータに注目する．一見すると他地点のデータと同様の分布であるが，Δδ 値がゼロないし負の値を示すデータが特定のコアでみられた．

４．考察およびまとめ

まず，炭素安定同位体比に注目する．$\Delta\delta^{13}C$ は，純粋なメタンハイドレートの生成時ではほぼゼロである[1]．また一方では，多孔質体である珪藻土をまぜて生成した細孔中のメタンハイドレートの場合，$\Delta\delta^{13}C$ は−1.1 ± 0.6‰との報告がある[3]．ゲストガス安定同位体分別に及ぼす堆積物粒子の細孔の効果については不明な部分が多いものの，$\Delta\delta^{13}C$ が負の場合，重いメタンである $^{13}CH_4$ をハイドレート包接ガスに取り込みやすい傾向があることを示している．本研究の結果は $\Delta\delta^{13}C$ の平均値が+2‰であり，ゼロでも負の値でもないことから，先行研究[1),3)]とは異なっていた．これらを踏まえると，現段階ではバイカル湖の天然ガスハイドレートの状態を $\Delta\delta^{13}C$ から議論することはできない．堆積物粒子に起因する何らかの未知の要素が，ハイドレート包接メタンと堆積物中のメタンとの間の炭素安定同位体分別に影響を与えていると解釈される．

Copyright©2021 公益社団法人日本雪氷学会
The Japanese Society of Snow and Ice

次に，水素安定同位体分別に注目する．本研究の $\Delta\delta^2H$ の平均値は約+5‰付近であり，軽いメタンをハイドレート中に濃縮しやすい [1]との先行研究の結果と定量的にも一致する．つまり，図１におけるばらつきは大きいものの，メタンの水素安定同位体比の測定結果は，現在のバイカル湖の天然ガスハイドレートが周囲の環境とおおむね平衡状態にあることを示している．

南湖盆の Kedr 泥火山の湖底地形図およびガスハイドレート含有堆積物コアの採取箇所を図２に示す．2014 年から 2019 年までの間，Kedr 泥火山では計 21 本のガスハイドレート含有堆積物コアが採取されている．このうち，図２に示した特定の 5 本のガスハイドレート含有堆積物コア（2015St1GC15，2016St18GC1，2016St18GC2，2016St18GC6，2019St66GC4）に関しては，図１では Δδ 値が比較的小さいデータに相当する（記号◆）．Δδ 値がゼロの場合，すなわちハイドレート包接ガスと環境の堆積物ガスの安定同位体比が等しいことを示し，これはガスハイドレートが今まさに解離状態にあり，ハイドレート包接ガスそのものを周辺環境に放出していると解釈される．特に，ほぼ同一地点から得られた 2015St1GC15，2016St18GC1，2016St18GC2 の 3 本のガスハイドレート含有堆積物コアは，Kedr 泥火山中央の比高 10 m 程度のポックマーク地形から得られている．状況を解釈すると，例えばこのポックマークでは，深部からのガス供給が既に停止しており，堆積物中のメタン濃度が低下した結果，ガスハイドレートが現在解離し始めている，などの状況が考えられる．特に 2015St1GC15，2016St18GC2 の 2 本の堆積物コアでは，ガスハイドレート結晶が同一堆積物コア中に，深度方向に結晶構造I型，結晶構造II型，結晶構造I型，の順に並んでおり [4),5)]，またエタンの水素安定同位体比については，同一コア中でも結晶構造Ⅱ型の方が結晶構造Ⅰ型よりもハイドレート包接ガスの δ^2H が小さいことが報告されている [4)]．Kedr 泥火山では，結晶構造Ⅰ型のメタン･エタン混合ガスハイドレートが分解すると同時に，δ^2H の小さいエタンを包接した結晶構造Ⅱ型のガスハイドレートの二次生成が示唆される [6)]．今後は，メタンだけでなくエタンや CO_2 の安定同位体比も含めて，ゲストガス安定同位体分別が天然ガスハイドレートの状態を知るための指標になると考えられる．

【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) 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.

2) Ozeki, T., Kikuchi, Y., Takeya, S. and Hachikubo, A. (2018): Phase equilibrium of isotopologue methane hydrates enclathrated CH_3D and CD_4. *J. Chem. Eng. Data*, **63**(6), 2266–2270, doi: 10.1021/acs.jced.8b00203.

3) 太田有香，八久保晶弘，竹谷敏（2016）：細孔中に生成したメタンハイドレートの熱分析およびメタン安定同位体分析．雪氷，**78**(5), 281–290.

4) 八久保晶弘，ほか 10 名（2016）：バイカル湖南湖盆の結晶構造 II 型天然ガスハイドレート．北海道の雪氷，**35**，95–98.

5) 八久保晶弘，ほか 9 名（2017）：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―．北海道の雪氷，**36**，85–88.

6) Hachikubo, A., and 10 others (2020): Characteristics of hydrate-bound gas retrieved at the Kedr mud volcano (southern Lake Baikal). *Sci. Rep.*, **10**, 14747, doi:10.1038/s41598-020-71410-2

Copyright©2021 公益社団法人日本雪氷学会
The Japanese Society of Snow and Ice