

メタンを包接するハイドレート生成時のメタン安定同位体分別に 及ぼすケージサイズ効果

Effect of cage size on isotopic fractionation of enclathrated molecules at the formation of methane hydrate

水谷 優斗¹, 滝澤 楓¹, 八久保 晶弘¹, 竹谷 敏²
Yuto Mizutani¹, Kaede Takizawa¹, Akihiro Hachikubo¹, Satoshi Takeya²
Corresponding author: hachi@mail.kitami-it.ac.jp (A. Hachikubo)

本研究は、メタンハイドレート生成における水素同位体分別のケージサイズ効果を探るものである。メタンハイドレートのメタンは14面体の大ケージと12面体の小ケージの両方に包接される。しかしながら、水素同位体分別がこの2種類のケージサイズに依存するかどうかは未解明である。本研究では、テトラヒドロフラン等を用いた混合ガスハイドレート（GH）を利用して、小ケージのみにメタンを包接させる実験を行った。純粋なメタンハイドレートと混合GHとの比較から、水素同位体分別のケージサイズの影響を評価した。その結果、小ケージより大ケージの方がより軽いメタンを包接しやすい傾向が明らかとなった。

1. はじめに

ガスハイドレート（GH）は低温高压下で安定な結晶で、水分子で構成されたカゴ状構造にゲスト分子を包接する。GHの結晶構造はゲストガスの種類に依存し、例えばメタン（C₁）ハイドレートは14面体の大ケージと12面体の小ケージで構成され、ケージ個数比が3:1の結晶構造I型となり、プロパン（C₃）ハイドレートは16面体の大ケージと12面体の小ケージで構成され、ケージ個数比が1:2の結晶構造II型となる。純粋なC₁ハイドレートでは両ケージにC₁が包接され、純粋なC₃ハイドレートでは大ケージのみにC₃が包接される。

C₁は炭素と水素で構成される分子であり、それぞれの元素には安定同位体（炭素の¹³C、水素の²H）が存在する。このため、C₁は組み合わせ的に¹²CH₄、¹³CH₄、CH₃²Hの3種類が存在し、純粋なC₁ハイドレートであっても、実際には異なる同位体分子種（アイソトポログ）を含むゲスト分子で構成される混合GH、ということになる。

例えば、C₁・CO₂混合GH（結晶構造I型）では、CO₂がC₁よりも結晶内へ優先的に包接されることが知られている¹⁾。これと同様に、異なるアイソトポログ間でも、一方の同位体分子がもう一方よりも結晶内へ相対的に取り込まれやすい、あるいは取り込まれにくいという現象が起こる（ゲスト分子の安定同位体分別）。実際、C₁ハイドレートにおいては、¹²CH₄と¹³CH₄との間には差がみられないも

のの、CH₃²Hは相対的に結晶内へ取り込まれにくいことが判明している²⁾。このことは、異なるアイソトポログ間のハイドレート平衡圧の差で定性的には説明が可能である³⁾。

一方、C₁・C₃混合GH（結晶構造II型）では、C₁の水素同位体分別は純C₁ハイドレートの場合より小さくなる⁴⁾。その原因として、結晶構造II型のケージ全体の2/3を占める12面体の小ケージに包接されたC₁の水素同位体分別が相対的に小さいからではないか、と考察されている⁵⁾。このことは、C₁の水素同位体分別にケージサイズが影響する可能性を示している。しかしながら、前述のC₁・C₃混合GHでは、C₁が大ケージにもいくらか包接されると考えられ、大小ケージそれぞれのC₁同位体分別効果の分離が課題となっていた。

本研究では、テトラヒドロフラン（THF）等を用いることで結晶構造II型大ケージを占有させ、結晶構造II型の12面体小ケージのみにC₁を包接させた混合GHを調べた。大小ケージの両方にC₁が包接される純粋なC₁ハイドレートと混合GHとの水素同位体分別の比較を行い、ケージサイズ効果について定量的に検討した。

本研究の最終的な目標は、ガス安定同位体比解析から天然GHの生成・維持・解離過程を理解することにある。例えば、GHの生成・維持過程においては、間隙水溶存ガス等の結晶を取り巻くガスと、GH包接ガスとの間に前述の安定同位体分別がみら

¹ 北見工業大学
² 産業技術総合研究所

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

れるはずである。一方、解離過程においてはGH包接ガスが環境のガスに混入して違いがみられなくなる。このことは、サハリン島北東沖やロシア・バイカル湖で採取された天然GHの状態に関する議論に既に利用されている⁶⁻⁸⁾。したがって、前述の安定同位体分別で生じる定量的な差は、天然GHの状態の判断に重要であるものの、結晶構造の違いにより異なる値となることが予想される。結晶構造I型の天然GHが大半を占めるとは言え、 C_3 を5%以上含む結晶構造II型の天然GHについても世界中で報告例がある⁹⁻¹²⁾、このようなハイドレートでは、 C_3 が大ケージを占めるために、 C_1 が小ケージに多く包接されると考えられる。本研究で明らかにされる、 C_1 水素同位体分別に及ぼすケージサイズ効果の理解は、天然GHの生成・維持・解離過程を正確に把握する上で不可欠である。

2. 実験方法

2. 1 試料生成方法

単体では結晶構造II型大ケージのみに包接されるTHF、テトラヒドロピラン (THP)、シクロペンタン (CP)、1,3-ジオキソラン (1,3-DIOX)、1,4-ジオキサン (1,4-DIOX) のいずれかを、添加薬品として用いた。これらの薬品が結晶構造II型大ケージを占有するだけの量を秤量し、低温室内のマイクロームで削り出した微粉末氷 1.0 g とともに、容量42 mLの耐圧容器に封入した。その後、ガス導入システム (図1) を用いて、42 mL 耐圧容器を液体窒素温度まで冷却し、実験系全体を真空状態にした後、164 mL 耐圧容器に高純度 C_1 (純度 99.99%, 高千穂化学工業) を導入し、42 mL 耐圧容器へこの C_1 をトラップした。その後、42 mL 耐圧容器を 273 K に設定した恒温槽に約 1~2 日静置し、 C_1 と THF 等を包接した混合 GH 試料を作成した。なお、 C_1 の導入量については、 C_1 ハイドレート生成終了後の圧力 (これを生成圧力と定義する) が 273 K で 2.2

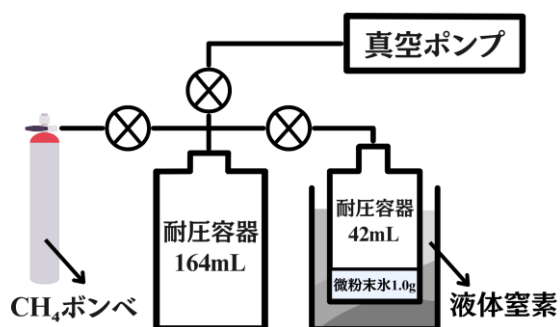


図1 ガス導入システム模式図

MPa 程度となるように予め調整することで、純 C_1 ハイドレートの生成・混入の可能性を排除した。なお、比較実験として実施した $C_1 \cdot C_3$ 混合 GH の場合も同様の生成圧 2.2 MPa を目指し、純 C_1 ハイドレートの場合は生成圧を 3.3 MPa とした。

2. 2 ガス分析

試料生成後、混合 GH に包接されなかったガス (以降、残ガス) を採取し、さらに液体窒素温度下で GH 試料を取り出した。混合 GH に包接されたガス (以降、包接ガス) については、真空ライン中で GH 試料を分解させて得た。残ガス・包接ガスのいずれについても 1.2 気圧程度に調整し、安定同位体比質量分析装置 (Delta V, Thermo Fisher Scientific) にシリンジインジェクションで導入し、 C_1 を熱分解炉で分解し、水素 (1H_2 ないし $^1H^2H$) を得ることで、 C_1 水素同位体比を測定した。

また、 $C_1 \cdot C_3$ 混合 GH の残ガスと包接ガスについては、ガス組成分析を行った。前述の安定同位体分析時に得られた残ガス・包接ガスをシリンジインジェクションにより 100 μ L ずつ採取し、ガスクロマトグラフ (GC-2014, 島津製作所) に導入して求めた。

2. 3 結晶解析

純 C_1 ハイドレートを除く全ての GH 試料については、 C_1 が小ケージのみに包接されているかどうかの確認のために、ラマン分光分析装置 (RMP-210, 日本分光) を使用した。 C_1 の C-H 対称伸縮モードが確認される波数 2900 cm^{-1} 付近のラマンスペクトルを測定した。

2. 4 C_1 溶解による影響評価実験

C_1 が THF 等に接触・溶存することにより、残ガス・包接ガスの C_1 水素同位体比に影響を及ぼす可能性がある。そこで、 C_1 と THF, THP, CP, 1,3-DIOX, 1,4-DIOX をそれぞれ接触させた場合における、残ガスの C_1 水素同位体比への影響を調べた。以降、溶存テストと称する。

3. 実験結果および考察

C_1 に関する水素同位体分別および溶存テストの結果を図2に示す。水素同位体比については δ^2H で表記し、上横軸の $\Delta\delta^2H$ (残ガス δ^2H - 包接ガス δ^2H) が正の値の場合は GH が軽い C_1 を濃縮しやすいことを示す。下横軸は溶存テストの $\Delta\delta^2H$ (元ガス

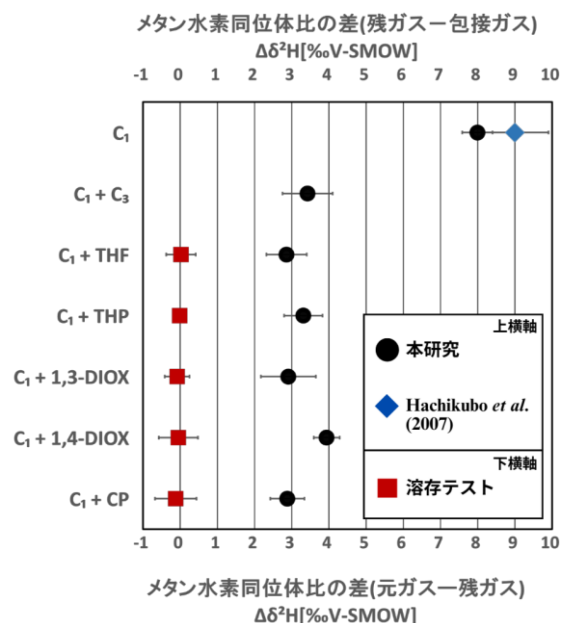


図 2 残ガスと包接ガス間、元ガスと残ガス間の C₁ 水素同位体比の差 (Δδ²H)

δ²H-残ガス δ²H) を示し、正の値の場合は THF 等に重い C₁ が溶存しやすく、相対的に残ガスに軽い C₁ が濃縮しやすいことを示す。これらの測定結果から、ケージサイズの違いが C₁ 水素同位体分別に及ぼす効果について考察する。

まず、溶存テストにおけるそれぞれの Δδ²H は、誤差範囲内で全て約 0.0‰であった。この結果は、包接ガス等の取り出し時に C₁ が薬品を含む水溶液に触れて安定同位体分別を引き起こすことはない、あるいはその効果は無視できることを示している。また、図 2 から、純 C₁ ハイドレートの Δδ²H は +8.0‰、小ケージのみに C₁ が入る場合の Δδ²H はいずれのケースにおいても約 +3.2‰との結果を得た。前者の値は先行研究²⁾で得られた値とほぼ同様であり、後者の値が相対的に小さいことは別の先行研究^{4,5)}の結果と調和している。

結晶構造 I 型の純 C₁ ハイドレートは大小ケージ (個数比が 3:1) 全てに C₁ が包接されるわけではなく、一部のケージは空のままである¹³⁾。そこで、CSMHYD モデル¹⁴⁾を用いてケージ占有率の概略値を求めた結果、大ケージでは約 97%、小ケージでは約 87%であることがわかった。このケージ占有率を仮定すれば、大小ケージに C₁ が包接される純 C₁ ハイドレート、および小ケージのみに C₁ が包接される混合 GH の Δδ²H から、大ケージのみに C₁ が包接される場合の Δδ²H を推定できる。これを計算すると +9.4‰となり、小ケージの Δδ²H (+3.2‰) よ

りも明らかに大きい。したがって、結晶構造 I 型の 14 面体大ケージは 12 面体小ケージと比較して、相対的にさらに軽い C₁ を包接しやすい、と結論づけられる。

4. まとめ

本研究では、C₁ ハイドレートの C₁ 水素同位体分別が、結晶構造 I 型の大小ケージのサイズに依存するかどうかについて調べた。結晶構造 I 型の 14 面体大ケージと 12 面体小ケージそれぞれに包接される C₁ の水素同位体分別 (Δδ²H) を見積もった結果、大ケージのみに C₁ が包接される場合の Δδ²H は +9.4‰となり、これは小ケージのみに包接される場合の +3.2‰よりも大きく、大ケージは小ケージよりも相対的に軽い C₁ を包接しやすいことを示している。一方で、Δδ²H がケージサイズ毎に異なる原因については、今後は分子動力学モデル等を用いた計算化学分野での解明が期待される。

C₁ の水素同位体比は C₁ の起源を推定する指標の一つとして提案され¹⁵⁾、これまでに多くの研究者が天然ガス中の C₁ の起源に関する議論に用いてきた。しかしながら、安定同位体比の数値のみからガス起源を推定することはできない。またその安定同位体比の数値に至った素過程の理解なしに利用することは危険である^{16,17)}。本研究は、結晶に包接された C₁ と環境の C₁ との安定同位体比の差が GH 結晶構造に依存することを実験的に明らかにした。この知見は、安定同位体比の絶対値の議論から離れ、異なる相の間における安定同位体比の差に注目した点で、将来的な利用が期待される。

【参考文献】

- 1) Ohgaki, K., Takano, K., Sangawa, H., Matsubara, T. and Nakano, S. 1996: Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates — phase equilibria for CO₂-CH₄ mixed hydrate system —. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **29**, 478–483.
- 2) 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.
- 3) Ozeki, T., Kikuchi, Y., Takeya, S. and Hachikubo, A. 2018: Phase equilibrium of isotopologue methane hydrates enclathrated CH₃D and CD₄. *J. Chem. Eng. Data*, **63**(6), 2266–2270.
- 4) 鎌田諒也, 長谷勇之介, 八久保晶弘, 竹谷敏, 2020: メタンを包接した混合ガスハイドレートの水素安定同位体分別. 雪氷研究大会 (2020・

オンライン) 講演要旨集.

- 5) 鎌田諒也, 八久保晶弘, 竹谷敏, 2021: 炭化水素ガスハイドレート生成時のゲスト水素同位体分別に及ぼすケージサイズの効果. 雪氷研究大会 (2021・千葉 オンライン) 講演要旨集.
- 6) Hachikubo, A., Khlystov, O., Manakov, A., Kida, M., Krylov, A., Sakagami, H., Minami, H., Takahashi, N., Shoji, H., Kalmychikov, G. and Poort, J. 2009: Model of formation of double structure gas hydrates in Lake Baikal based on isotopic data. *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L18504.
- 7) Hachikubo, A., Krylov, A., Sakagami, H., Minami, H., Nunokawa, Y., Shoji, H., Matveeva, T., Jin, Y. K. and Obzhairov, A. 2010: Isotopic composition of gas hydrates in subsurface sediments from offshore Sakhalin Island, Sea of Okhotsk. *Geo-Mar. Lett.*, **30**, 313–319.
- 8) Hachikubo, A., Minami, H., Yamashita, S., Khabuev, A., Krylov, A., Kalmychikov, G., Poort, J., De Batist, M., Chenskiy, A., Manakov, A. and Khlystov, O. 2020: Characteristics of hydrate-bound gas retrieved at the Kedr mud volcano (southern Lake Baikal). *Sci. Rep.*, **10**, 14747.
- 9) Sassen, R., Sweet, S. T., DeFreitas, D. A. and Milkov, A. V. 2000: Exclusion of 2-methylbutane (isopentane) during crystallization of structure II gas hydrate in sea-floor sediment Gulf of Mexico. *Org. Geochem.*, **31**, 1257–1262.
- 10) Ginsburg G. D., Guseynov R. A., Dadashev A. A., Ivanova G. A., Kazantsev S. A., Solov'yev V. A., Telepnev E. V., Askeri-Nasirov R. Ye, Yesikov A. D., Mal'tseva V. I., Mashirov Yu. G. and Shabayeva I. Yu. 1992: Gas hydrates of the Southern Caspian. *Int. Geol. Rev.*, **34**, 765–782.
- 11) Mazurenko, L. L., Soloviev, V. A., Belenkaya, I., Ivanov, M. K. and Pinheiro, L. M. 2002: Mud volcano gas hydrates in the Gulf of Cadiz. *Terra Nova*, **14**(5), 321–329.
- 12) Lu, H., Seo, Y., Lee, J. W., Moudrakovski, I., Ripmeester, J. A., Chapman, N. R., Coffin, R. B., Gardner, G. and Pohlman, J. 2007: Complex gas hydrate from the Cascadia Margin. *Nature*, **445**, 303–306.
- 13) Hachikubo, A., Kida, M., Yahagi, D., Fuseya, G. and Takeya, S. 2024: Effect of temperature and pressure on the hydration number of methane hydrate. *Energy Fuels*, **38**(11), 9676–9682.
- 14) Sloan, E. D. Jr. 1998: *Clathrate Hydrates of Natural Gases (2nd ed.)*. Marcel Dekker Inc., New York, 705 pp.
- 15) Whiticar, M. J. 1999: Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.*, **161**, 291–314.
- 16) 川口慎介, 土岐知弘, 2010: 海底下地殻内流体系のメタンの起源. *地球化学*, **44**(4), 137–154.
- 17) 川口慎介, 2015: 還元性気体に注目した深海底生態系に関する地球化学的研究. *地球化学*, **49**(2), 79–97.