

メタン・エタンハイドレート生成時のゲストガス安定同位体分別

Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases

八久保 晶弘 [1]; 小坂 知子 [2]; 木田 真人 [1]; 坂上 寛敏 [3]; 南 尚嗣 [4]; 布川 裕 [1]; 高橋 信夫 [3]; 庄子 仁 [1]

Akihiro Hachikubo[1]; Tomoko Kosaka[2]; Masato Kida[1]; Hirotohi Sakagami[3]; Hirotsugu Minami[4]; Yutaka Nunokawa[1]; Nobuo Takahashi[3]; Hitoshi Shoji[1]

[1] 北見工大・未利用エネルギー研究センター; [2] 北見工大・土木開発; [3] 北見工大・機能材料; [4] 北見工大・機器分析センター

[1] New Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology; [2] Department of Civil Engineering, Kitami Institute of Technology; [3] Department of Materials Science, Kitami Institute of Technology; [4] Instrumental Analysis Center, Kitami Institute of Technology

天然ガスハイドレートの安定同位体比はそのガス起源を知る手がかりとして用いられる。例えばメタンの ^{13}C が小さい場合は有機物の微生物分解によるもの、大きい場合は熱分解によるものと推定され、さらに D の情報は微生物起源ガスでも酢酸発酵なのか、 CO_2 還元なのかについて情報を提供する。ハイドレート生成時、ケージの水分子に関しては同位体分別が見られるが (Maekawa, 2004)、ゲストガス分子の同位体分別については情報が少ない。本研究ではメタンおよびエタンハイドレートを人工的に生成し、ガス相とハイドレート相の同位体比について調べた。

小型圧力容器に液体水または粉末氷を入れてメタンあるいはエタンで平衡圧以上に加圧し、それぞれの温度環境 (+1 および -18) を保ち、数日後にガス相および生成したハイドレート相を採取し、メタンおよびエタンの安定同位体比 (^{13}C ・ D) を測定した。実験はバッチ式で行なわれており、液体水・粉末氷の量を変えて実験を行なうことにより、ハイドレート生成量による各相の同位体比の変化についても検討した。

ハイドレート相のメタン D はガス相のそれより約 8~11% 小さく、ハイドレート相のエタン D はガス相のそれより約 3% 小さかった。これらに対し、メタン ^{13}C およびエタン ^{13}C に関しては、ハイドレート相はガス相より僅かに小さい傾向が見られるが、0.3% 以下であり断定できない。また、液体水あるいは粉末氷が少ないとハイドレート生成量は少なくなるため、生成前後のガス相の同位体比には変化がほとんど見られなかったが、液体水・粉末氷が多い場合には生成後のガス相の D は大きくなり、ハイドレート相の D は初期ガスのそれに近づいた。一方、 D の異なるホスト水分子で同様の実験を行なったが、上述の同位体分別の傾向に違いはないことから、ホスト水分子とゲスト分子との水素の同位体交換は認められず、生成時のガス分子取り込み過程で分別が起こっているものと考えられる。このように、メタンおよびエタンハイドレートについて、 D ではガス相よりハイドレート相の方が小さくなるという結果を得たが、その差は僅かであることから、ガス起源の解釈には大きな影響を与えないと結論された。