

## メタンハイドレート生成時のメタン同位体分別の温度依存性

## Temperature effect on isotopic fractionation of methane hydrate between gas and hydrate phases

# 小関 貴弘 [1]; 八久保 晶弘 [2]; 小坂 知子 [1]; Krylov Alexey[2]; 坂上 寛敏 [3]; 南 尚嗣 [4]; 高橋 信夫 [3]; 庄子 仁 [2]  
# Toshihiro Ozeki[1]; Akihiro Hachikubo[2]; Tomoko Kosaka[1]; Alexey Krylov[2]; Hirotohi Sakagami[3]; Hirotsugu Minami[4]; Nobuo Takahashi[3]; Hitoshi Shoji[2]

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

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

<http://www-ner.office.kitami-it.ac.jp/>

メタンハイドレートは低温高圧下において安定で、水分子の水素結合による籠状構造にメタン分子が取り込まれている物質であり、自然界では湖底・海底堆積物中や永久凍土中などでその存在が確認されている。メタンを構成する炭素・水素の安定同位体の存在比はその起源を反映する。メタンハイドレートが生成する際にメタン分子の安定同位体分別が起きることが知られているが (Hachikubo *et al.*, 2007)、何が同位体分別に影響を与えているのかについてはまだわかっていない。そこで本研究では生成時の温度条件を $-50 \sim +5$  の範囲で変化させて人工的にメタンハイドレートサンプルを作成し、メタンの同位体分別の温度依存性を調べた。

主要測定装置として安定同位体質量分析装置 (Finnigan Delta plus XP) を用いた。小型耐圧容器に水または粉末氷を 10g 入れ、メタンで加圧 (平衡圧プラス 2MPa 程度) して温度を一定に保った ( $-50 \sim +5$ )。数日後、容器内の残ガスと生成したハイドレートをそれぞれ取り出し、安定同位体質量分析装置を用いてメタンの  $^{13}\text{C}$  と  $\text{D}$  を測定した。同位体比はリファレンスガスをもとに決定し、同位体比が既知である標準試料を用いて、 $^{13}\text{C}$  については PDB スケール、 $\text{D}$  については VSMOW スケールに換算した。

以下、残ガスの同位体比からハイドレートガスの同位体比を引いた値に注目する。水素については、 $+5$  のサンプルでは $+3.5\%$ であるのに対し、 $-8 \sim -30$  の範囲では $+8.4\% \sim +9.4\%$ とやや大きく、 $-50$  では $+33\%$ と非常に大きかった。一方、炭素については、 $+5 \sim -30$  の範囲ではおおよそ  $0 \sim -1\%$  の範囲に集中し、Hachikubo *et al.* (2007) の報告と一致していたが、 $-50$  では $-3.3\% \sim -3.9\%$ と差がみられた。したがって、ハイドレート生成時の温度環境が低温になるほど、軽い水素からなるメタン ( $\text{CH}_4$ ) が、また重い炭素からなるメタン ( $^{13}\text{CH}_4$ ) がハイドレートに取り込まれやすくなる傾向にあると結論される。なお、炭素同位体に関するガス同位体分別の存在の報告は本研究が最初である。