

人工メタンハイドレート生成時におけるメタン同位体分別の温度依存性

Temperature effect on the isotopic fractionation of methane at a formation of synthetic methane hydrates

小関 貴弘 [1]; 八久保 晶弘 [2]; 坂上 寛敏 [3]; 南 尚嗣 [3]; 庄子 仁 [2]

Takahiro Ozeki[1]; Akihiro Hachikubo[2]; Hirotohi Sakagami[3]; Hirotsugu Minami[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・マテリアル工学科

[1] Department of Civil Engineering, Kitami Institute of Technology; [2] New Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology; [3] Department of Materials Sciences and Engineering, 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の中にメタン分子が取り込まれている物質であり、自然界においては主に湖底・海底堆積物中や永久凍土層中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及ぼし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に着目し、その温度条件を-50~+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、ハイドレート生成時のメタンの安定同位体分別に関する温度依存性を調べた。

測定装置には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 3g 入れ、各温度のハイドレート平衡圧+2MPa になるようメタンで加圧し、温度を一定に保った。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炭素・水素安定同位体を測定した。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、炭素安定同位体については PDB スケール、水素安定同位体については VSMOW スケールに換算し、標準物質の安定同位体比からの差を 値表記で求めた。

以下、残ガスの 値からハイドレートガスの 値を引いた値に注目する。水素については、+5 のサンプルが+3.5%程度であるのに対し、-30~-8 では+10.3~+5.8%とやや大きく、-50 では+7.2~+13.2%の範囲にあり、温度低下とともに 値の差は微増する傾向にあった。一方、炭素については-30~+5 まではおおむね-1~0%の範囲にあるものの、-50 では-0.6~-3.3%程度と有意な差がみられた。したがって、メタンハイドレート生成時の温度環境が低温になるほど、軽い水素で構成されるメタンが、また重い炭素で構成されるメタンがハイドレートに取り込まれやすくなると結論される。