

短 報  
 Short Article

## 人工メタンハイドレートにおける包接メタンと気相メタンの交換

坂上 寛敏<sup>\*†</sup>・八久保 晶弘<sup>\*</sup>・南 尚嗣<sup>\*</sup>・山下 聡<sup>\*</sup>・高橋 信夫<sup>\*</sup>・庄子 仁<sup>\*</sup>

(Received November 26, 2018 ; accepted February 25, 2019)

### The exchange between clathrate phase and gas phase methane on artificial methane hydrate

Hirotohi Sakagami, Akihiro Hachikubo, Hirotsugu Minami, Satoshi Yamashita, Nobuo Takahashi and Hitoshi Shoji

**Abstract :** The exchange of methane between clathrate phase and gas phase on artificial methane hydrate was studied. Artificial methane hydrate samples were formed in a pressure cell from methane gas with stable carbon isotope composition  $\delta^{13}\text{C}$  of  $-42.3\%$  (methane A). Methane A remaining in the gas phase was removed from the cell at 77 K and methane gas with stable carbon isotope composition  $\delta^{13}\text{C}$  of  $-66.9\%$  (methane B) was introduced into the cell. The carbon isotope compositions of both clathrate phase and gas phase methane gases were measured after the samples had been maintained at 274.7 K for 7–50 days. The  $\delta^{13}\text{C}$  of the clathrate phase methane was smaller than the initial value of  $-42.3\%$  and that of the gas phase methane was larger than its initial value of  $-66.9\%$ . These results suggest that the exchange between the clathrate phase and gas phase methane proceeded in the period of the scale for several weeks.

**Keywords :** methane hydrate, exchange of methane, stable carbon isotope

### 1. 緒 言

石油資源の枯渇がそう遠くない未来に現実のものとなることから、石油に代わるエネルギー資源の開発が急がれている。世界各地の海底堆積層、およびシベリア、カナダなどの永久凍土層に大量に埋蔵されているメタンハイドレートも、未利用エネルギーの1つとして注目を集めている。日本近海では、試験生産が実施された南海トラフ（例えば Yamamoto *et al.*, 2017）をはじめ、日本海上越沖（例えば八久保ほか, 2012）、奥尻島沖（例えば Tamaki *et al.*, 1990；八久保ほか, 2012）、オホーツク海網走沖（例えば渋谷ほか, 2018）などに存在することが明らかになっている。しかしながら、その資源化にあたっては、海底などに安定に存在するメタンハイドレートを天然ガスとして回収するための手法を確立する必要がある。先に述べた、南海トラフでは、減圧法による試験生産が実施されたが、メタンハイドレート回収においては、一度地層で分解したメタンハイドレートが配管内で再生成し管閉塞を起こす可能性が想定されており、この対策も含めて今後乗り越えなければならない技術的課題が山積みであり、メタンハイドレートの物理的・化学的特性解明に向けての基礎的研究の

蓄積は必要不可欠である。

メタンハイドレートは、水分子のつくる籠状の構造（ケージ）の中にメタン分子が取り込まれた（包接された）物質であり、安定に存在するためには高圧・低温の条件を必要とする。同位体分別については、水分子に関しては、ガスハイドレート生成時に氷凍結時と同様の安定同位体（D,  $^{18}\text{O}$ ）の濃縮がみられる（Maekawa and Imai, 2000；Maekawa, 2004）。しかし、生成したメタンハイドレートでは、包接ガス分子のメタンとカゴを形成する水分子の間にはファンデルワールス力による相互作用はあるが、「カゴの中に閉じ込められた気体分子」とみなされてきている。そして、包接ガス分子のメタンについては、炭素同位体分別がないものと考えられてきている。これまで、我々は、海底下・湖底下・永久凍土中に存在する天然のガスハイドレートの生成過程解明を目的として、メタンおよびエタンに関するガスハイドレート生成時の包接ガス同位体分別を詳しく調査してきた。その中で、メタンの水素同位体に関して数%のわずかな分別があることを確認し（Hachikubo *et al.*, 2007）、ハイドレート相にはより軽いメタン分子が包接される傾向にあることを明らかにするとともに、その一方で炭素同位体については有意な分別がみられないことを明らかにした（Hachikubo *et al.*, 2007）。しかしながら、海底下・湖底下で回収されたガスハイドレートの包接ガスと堆積物間隙水溶存ガスとの間のメタンの炭素および水素安定同位体組成の差は、必ずしも先行研究で示唆される値で

\* 北見工業大学工学部 Faculty of Engineering, Kitami Institute of Technology

† Corresponding author : E-Mail : sakahr@mail.kitami-it.ac.jp

はない (Hachikubo *et al.*, 2009; 2010)。天然のガスハイドレートでは、包接ガスと堆積物間隙水溶存ガスのメタンの炭素安定同位体組成 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) が異なるものも観測されている。また、水底下からのガス湧出が活発な地点では明瞭なメタンの水素安定同位体組成 ( $\delta\text{D}$ ) の差が確認できるものの、差がほとんどみられない地点の方が多い。その理由としては、堆積物間隙水溶存ガスの炭素および水素安定同位体組成がガスハイドレート生成時と異なる組成に変化したと考えられ、包接ガスと堆積物間隙水溶存ガスのメタンの  $\delta^{13}\text{C}$  は異なり、 $\delta\text{D}$  には差がみられない場合もある。あるいは生成が止まりガスハイドレートが分解するステージにあったと考えられ、この場合は、包接ガスと堆積物間隙水溶存ガスのメタンの  $\delta^{13}\text{C}$  および  $\delta\text{D}$  に差がみられないことなどが考えられる。しかし、この点を明らかにするためには、同位体分別から得られる知見に加えて、形成されたガスハイドレートの包接ガスと周囲のガスとの交換がどの程度進行するかを知ることが必要不可欠である。そこで、本研究では、ガスハイドレートとして人工的に合成したメタンハイドレートを用い、ハイドレート包接メタンと気相メタンの交換過程について調べた。

## 2. 実験

### 2.1 使用器具および試料

Fig.1 に実験に使用した装置の概略図を示す。メタンハイドレートの生成には、ステンレス製耐圧容器 (pressure cell,  $V = 31 \text{ cm}^3$ ) を使用した。耐圧容器へのメタンの導入には、ステンレス製容器 (buffer tank,  $V = 143 \text{ cm}^3$ ) を使用した。各容器の圧力とガス導管の圧力の計測には、それぞれ 0.01 MPa と 0.1 kPa の分解能の圧力計を用いた。耐圧容器を  $\pm 0.1 \text{ K}$  で温度制御された恒温槽に静置した。本研究では、純度 99.99 mol% のメタン ( $\text{CH}_4$ (A) で示す、 $\delta^{13}\text{C} = -42.3\%$ , Takachiho Chemical Industry Co. Ltd., Tokyo, Japan) と純度 99.9 mol% のメタン ( $\text{CH}_4$ (B) で示す、 $\delta^{13}\text{C} = -66.9\%$ , Air Water Inc., Osaka, Japan) を用いた。

### 2.2 人工メタンハイドレートの合成

人工メタンハイドレートサンプルの合成は  $\text{CH}_4$ (A) を用い、Hachikubo *et al.* (2007) と同様の手順で行った。メタンハイドレート生成の完了は、48 時間以上恒温槽に静置し、容器内圧力の変化がなくなったことにより確認した。

### 2.3 気相メタンの交換

人工メタンハイドレートを合成し、2 日間 274.7 K の恒温槽に移し静置し圧力変化がないことを確認した後、系内の気相ガスの入れ替えのために液体窒素温度 (77 K) に冷却して系内を真空排気 (約 6 時間) した。その後、液体窒素温度で  $\text{CH}_4$ (B) を所定量導入後、再び 274.7 K の恒温槽に移し、7 ~ 50 日間ハイドレート包接メタンと気相メタンの交換を行った。

### 2.4 メタンの炭素同位体組成の測定方法

所定日数経過後、気相メタンとメタンハイドレート包接メタンの炭素安定同位体組成を測定した。気相メタンにつ

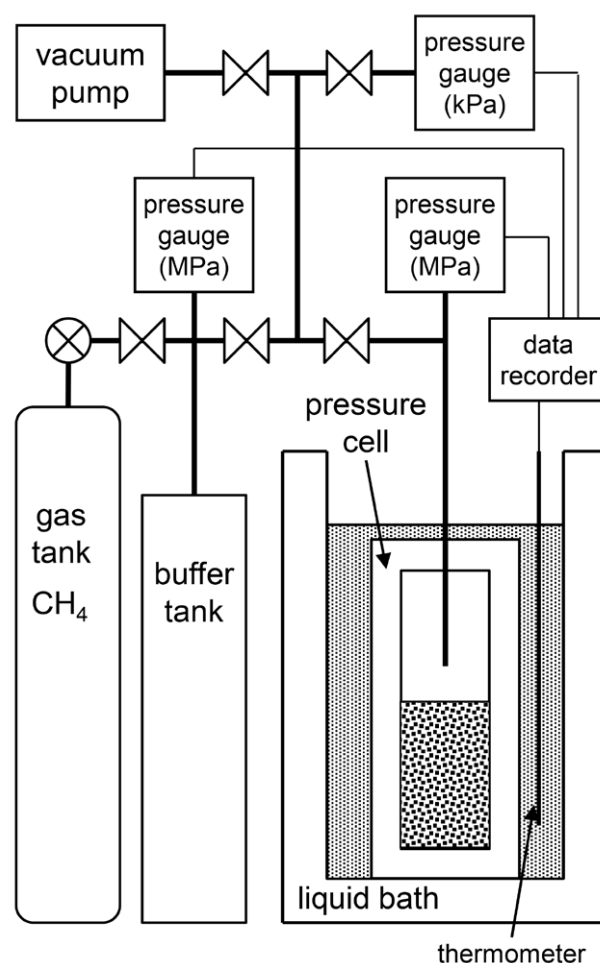


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

いては、ハイドレートの分解を防ぐため耐圧容器内が平衡圧以下にならないようにして、気相の一部を別の容器に取り出した。次に、耐圧容器からメタンハイドレートを取り出し、その一部を分解容器に詰めて全量を解離させ、メタンハイドレート包接メタンを得た。両メタンの炭素安定同位体組成の測定には、連続フロー型安定同位体質量分析装置 (Thermo Finnigan 製 DELTA plus XP) を用いてメタンの  $\delta^{13}\text{C}$  を求めた。なお、炭素安定同位体組成は VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) 標準試料からの千分率偏差  $\delta^{13}\text{C}$  (‰, VPDB) で表した。

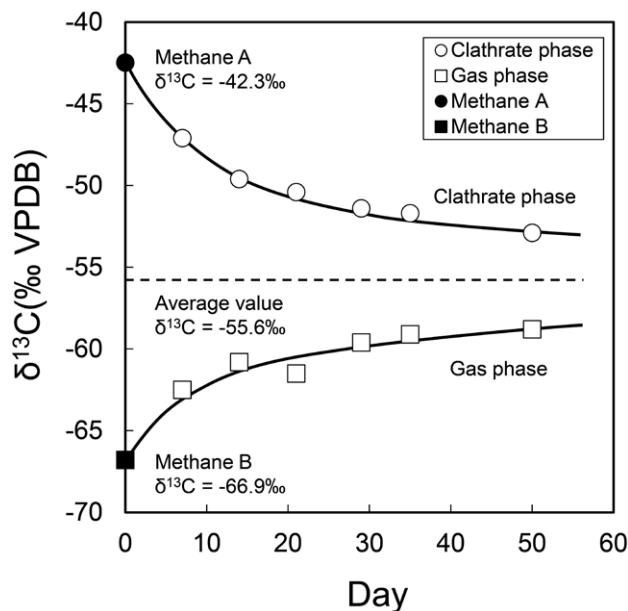
## 3. 結果と考察

Table 1 にメタンハイドレート生成時の  $\text{CH}_4$ (A) の導入量、最終圧、包接  $\text{CH}_4$ (A) および気相  $\text{CH}_4$ (A) の量を示す。さらに、メタン交換時の最終圧、交換のために導入した  $\text{CH}_4$ (B) の量、交換日数、包接メタンと気相メタンの  $\delta^{13}\text{C}$  の測定結果も合わせて示す。メタンハイドレートの生成は、274.7 K において  $\text{CH}_4$ (A) を 0.103 - 0.106 mol 導入して行った。ハイドレート生成時の最終圧力は 5.33 - 5.46 MPa であり、その温度における平衡圧 (3.04 MPa,

**Table 1** Carbon isotope compositions of clathrate phase and gas phase methane undergoing methane exchange over time at 274.7 K

Sample	Hydrate formation				Methane exchange		Day	Clathrate phase $\delta^{13}\text{C}$ (‰ VPDB)	Gas phase $\delta^{13}\text{C}$ (‰ VPDB)
	Introduced methane A (mol)	Final pressure (MPa)	Clathrate phase methane A (mol)	Gas phase methane A (mol)	Final pressure (MPa)	Introduced methane B (mol)			
Methane A	—	—	—	—	—	—	—	—42.3	
Methane B	—	—	—	—	—	—	—	—66.9	
1	0.103	5.40	0.040	0.063	—	—	—	—42.3	
2	0.103	5.37	0.043	0.061	4.56	0.051	7	—47.1	
3	0.106	5.44	0.045	0.061	4.52	0.051	14	—49.6	
4	0.103	5.46	0.041	0.062	4.37	0.051	21	—50.4	
5	0.103	5.42	0.042	0.061	4.57	0.051	29	—51.4	
6	0.103	5.33	0.043	0.060	4.51	0.051	35	—51.7	
7	0.103	5.39	0.043	0.060	4.47	0.051	50	—52.9	

Sloan, 1998) よりも高い。この時の包接メタンの量と気相のメタンの量は、それぞれ 0.040–0.045 mol と 0.061–0.063 mol であった。また、Table 1 の Sample1 に示したようにハイドレート包接メタンと気相メタンの炭素同位体組成はそれぞれ  $-42.4\%$  と  $-42.3\%$  であり、気相ガスの交換にあたり、メタンハイドレート生成時におけるメタンの炭素同位体分別がないことを確認した。この結果は、Hachikubo *et al.* (2007) の報告を支持するものである。次に、ハイドレート生成の 2 日後、気相に残った  $\text{CH}_4$  (A) を液体窒素温度で真空排気により取り除き、その後  $\text{CH}_4$  (B) を 0.051 mol 導入し、274.7 K における気相  $\text{CH}_4$  (B) と包接  $\text{CH}_4$  (A) の交換について調べた。 $\text{CH}_4$  (B) を導入した直後の初期圧と 7 日間交換後の最終圧力は同じ 4.56 MPa であり、新たなハイドレート形成がほとんどないことを示している。7 日後に気相メタンと包接メタンについて炭素同位体組成を分析した結果を Table.1 の Sample2 に示す。メタンハイドレート包接メタンの炭素同位体組成は  $-47.1\%$  であり、Sample1 の値 ( $-42.4\%$ ) よりも小さい値であった。一方、気相メタンの炭素同位体組成は  $-62.5\%$  であり、 $\text{CH}_4$  (B) の値 ( $-66.9\%$ ) よりも大きい値であった。同様の手順で交換日数を変えたときの結果を Table.1 の Sample3 ~ 7 に示す。Fig.2 はその結果をプロットした図である。縦軸が炭素同位体組成  $\delta^{13}\text{C}$  (‰, VPDB)、横軸が経過日数 (Day) を表している。また、図中の●が  $\text{CH}_4$  (A) の炭素同位体組成  $-42.3\%$ 、■が  $\text{CH}_4$  (B) の炭素同位体組成  $-66.9\%$ 、中央付近の点線が包接メタンと気相メタンの量比から計算した系全体の炭素同位体組成の平均値  $-55.6\%$  である。メタンハイドレート包接メタンの炭素同位体組成についてみると、日数の経過に伴いその値は、 $-42.3\%$  から徐々に減少し 50 日で  $-52.9\%$  まで減少した。一方、気相メタンについての値は、 $-66.9\%$  から  $-58.8\%$  まで増加し、2 つのメタンの炭素同位体組成の平均値へ近づく挙動が見られた。このように、ハイドレート包接メタンと気相メタンの交換が進行し、ハイドレート包

**Fig. 2**  $\delta^{13}\text{C}$  values of clathrate and gas phase methane undergoing mutual methane exchange over time in a closed system

Open and solid circles indicate the carbon isotope composition of clathrate phase methane and initial value of clathrate phase methane, respectively. Open and solid squares indicate the carbon isotope composition of gas phase methane and initial value of gas phase methane, respectively.

接メタンの同位体組成が変化することが分かった。

#### 4. まとめ

人工メタンハイドレートを用いてハイドレート包接メタンと気相メタンの交換を行った。交換日数の経過に伴い、メタンハイドレート包接メタンの炭素安定同位体組成の値は小さくなり、気相メタンの炭素安定同位体組成の値は大

きくなった。また、メタンハイドレート包接メタンと気相メタンの炭素同位体組成は両メタンの平均値に近づく挙動を示した。以上のことから、メタンハイドレート包接メタンと気相メタンの間で交換が起こることが分かった。本研究結果より、天然のメタンハイドレートにおいても同様にメタンハイドレート包接メタンと周囲のメタンの交換が起こる可能性が高いことが分かった。

#### 謝 辞

本研究は日本学術振興会科学研究費（基盤研究(C)26420841, 基盤研究(C)17K06981）の助成を受けている。

#### 引 用 文 献

- Hachikubo, A., Kosaka, T., Kida, M., Krylov, A., Sakagami, H., Minami, H., Takahashi, N., Shoji, H., 2007 : Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases. *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L21502, doi:10.1029/2007GL030557.
- Hachikubo, A., Khlystov, O., Manakov, A., Kida, M., Krylov, A., Sakagami, H., Minami, H., Takahashi, N., Shoji, H., Kalmychkov, G., Poort, J., 2009 : Model of formation of double structure gas hydrates in Lake Baikal based on isotopic data. *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L18504, doi:10.1029/2009GL039805.
- 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, doi:10.1007/s00367-009-0178-y.
- 八久保 晶弘・柳川 勝紀・戸丸 仁・松本 良, 2012 : 日本海東縁ガスハイドレート調査 (MD179) で得られた海底表層堆積物中の間隙水溶存ガス分析. 石技誌, **77**(4), 268–273.
- Maekawa, T. and Imai, N., 2000 : Hydrogen and Oxygen Isotope Fractionation in Water during Gas Hydrate Formation. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **912**, 452–459, doi:10.1111/j.1749-6632.2000.tb06800.x.
- Maekawa, T., 2004 : Experimental study on isotopic fractionation in water during gas hydrate formation. *Geochem. J.*, **38**, 129–138, doi:10.2343/geochemj.38.129.
- 渋谷 義顕・山下 聡・八久保 晶弘・小西 正朗・坂上 寛敏, 南 尚嗣, 仁科 健二・内田 康人, 2018 : 道東沖オホーツク海海底地盤における重力式コーン貫入試験. 土木学会論文集 B3 (海洋開発), **74**(2), I\_868–I\_873.
- Sloan, E. D. Jr., 1998 : Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd ed.; *Marcel Dekker Inc.*, New York.
- Tamaki, K., Pisciotta, K., Allan, J. and Shipboard Scientific Party, 1990 : *Proc. ODP, Init. Repts.*, 127: College Station, TX (Ocean Drilling Program), doi:10.2973/odp.proc.ir.127.1990.
- Yamamoto, K., Kanno, T., Wang, -X. X., Tamaki, M., Fujii, T., Chee, -S. S., Wang, -W. X., Pimenov, V., Shako, V., 2017 : Thermal responses of a gas hydrate-bearing sediment to a depressurization operation. *RSC Adv.*, **7**, 5554–5577, doi:10.1039/c6ra26487e.