



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ガスハイドレート生成時のゲストガス安定同位体分別
Author(s)	八久保, 晶弘; 水谷, 優斗
Citation	低温科学, 84, 165-174
Issue Date	2026-03-10
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.165
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99028
Type	departmental bulletin paper
File Information	17_p165-174_LT84.pdf



ガスハイドレート生成時のゲストガス安定同位体分別

八久保 晶弘¹⁾, 水谷 優斗¹⁾

2025 年 8 月 31 日受付, 2025 年 9 月 30 日受理

ガスハイドレートが生成する際、結晶に取り込まれたガスと周囲環境のガスとの間にゲストの安定同位体分別が生じる。本稿では、安定同位体分別のゲスト依存性や温度・圧力依存性等について、これまで実験的に明らかにされてきた情報を網羅した。また、安定同位体分別とガスハイドレート平衡圧の関係や、ケージサイズ別にみた安定同位体分別について議論し、地球科学的な意義とその応用について解説する。

Isotopic fractionation of guest gas during formation of gas hydrates

Akihiro Hachikubo¹, Yuto Mizutani¹

During the formation process of gas hydrates, stable isotope fractionation occurs between the hydrate-bound and ambient gases. This paper comprehensively reviews experimentally demonstrated information regarding the effect of guest species, temperature, and pressure on stable isotope fractionation. Relationships between stable isotope fractionation and equilibrium pressure of gas hydrates, as well as stable isotope fractionation observed for different cage sizes, are discussed. Geoscientific significance and applications of stable isotope fractionation in gas hydrates are reviewed.

キーワード：ガスハイドレート, 安定同位体, 同位体分別, 結晶構造

Gas hydrate, Stable isotope, Isotopic fractionation, Crystallographic structure

1. はじめに

ガスハイドレートは水分子で構成されたカゴ状構造にゲスト分子を包接した、低温高压条件下で安定な結晶である。自然界では、主として炭化水素を包接した天然ガスハイドレート（いわゆるメタンハイドレート）が海底・湖底堆積物中や永久凍土中にあることが知られている。天然ガスハイドレートは将来のエネルギー資源として注目され、各国で研究開発が進められている。そして、温室効果ガスで

あるメタンを地球表層に大量に固定している観点から、地球環境変動における役割の解明が期待されている物質でもある。また、過去の大気を包接した空気ハイドレートが極地氷床中に存在している。古気候復元の観点から、氷床深部で水中に閉じ込められた気泡が空気ハイドレートに遷移する過程が、研究者の間で近年注目されている。

自然界で確認されているガスハイドレートの結晶構造については、I型、II型、H型の3種類がある。これらは、水分子のカゴ状構造（ケージ）で異なるサイズ・形状の組み

連絡先
八久保 晶弘
北見工業大学
〒090-8507 北見市公園町 165
Tel: 0157-26-9522 Fax: 0157-26-9534
Email: hachi@mail.kitami-it.ac.jp

1) 北見工業大学
Kitami Institute of Technology, Kitami, Japan

合わせて構成される。例えば、I型は12面体のS-cage (SC, 5^{12})と14面体のM-cage (MC, $5^{12}6^2$)、II型はS-cageと16面体のL-cage (LC, $5^{12}6^4$)のそれぞれ2種類のケージの組み合わせからなる。ケージの個数比 (SC:MC, ないしSC:LC) はI型が1:3, II型が2:1であり、小さいケージはI型よりII型の方が相対的に多い。H型では構成ケージの1/6の割合で20面体のU-cage (UC, $5^{12}6^8$)が存在し、イソペンタンやメチルシクロヘキサン等の大きなゲスト分子を包接することができる。これまでに報告されている、メタンを主成分とした天然ガスハイドレートの結晶構造の大半はI型であるが、プロパンやブタンを包接可能なII型がメキシコ湾 (Davidson et al., 1986) やマルマラ海 (Bourry et al., 2009) で報告され、H型はバンクーバー島沖 (Lu et al., 2007) で見つかった。なお、極地氷床中の空気ハイドレートはII型である (Hondoh et al., 1990)。

自然界に存在するこうしたガスハイドレートが、いつどのように生成したか、については情報が少なく、それを得る手段も限られている。例えば、 ^{14}C を用いる放射性炭素年代測定法は、天然ガスハイドレート中の炭化水素に適用可能である。ただし、わかるのはメタンの起源である有機物が生物として地球表層で生きていた年代であって、ガスハイドレート結晶の生成年代ではない。「少なくともその年代より後に結晶が生成した」ということがわかるだけである。これに対し、ガスや水の安定同位体比は、包接ガスそのものの起源推定や環境変動の解釈等に用いられてきた歴史がある。ガス起源推定のよりどころとなるのは、天然ガス分野で利用されてきた経験的なダイヤグラム (例えば Bernard et al., 1976; Whiticar, 1999; Milkov and Etiope, 2018) である。比較的浅層でメタン生成菌によって作られる微生物起源ガスでは、 ^{13}C の相対的に乏しいメタンが主成分であるのに対し、堆積層深部で地熱により有機物が分解して生成する熱分解起源ガスでは、エタンやプロパン等の割合が増加し、メタンは ^{13}C が相対的に多くなる。また、異なるガス起源同士の混合や熟成、堆積層中の移動過程等の考察にも応用できる。しかしながら、安定同位体比の絶対値をもってガス起源が決定できる、との考えは本質的に誤りである。例えば、メタンの安定同位体比から「地温の高い深層で有機物が熱分解してできた」と解釈しても、最初の有機物そのものの安定同位体比が「通常」と異なれば、解釈は変わるかもしれない。メタン安定同位体比を変化させる過程は複雑である。例えば、Whiticarダイヤグラム上でのメタン水素同位体比 ($\delta^2\text{H}$, 横軸) を用いた分類については多くの疑問が投げかけられている (Waldron et al., 1999; Yoshioka et al., 2008)。メタン炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) の値から、

かつては熱分解起源ガスと解釈されていたものの一部が、油の生物分解により発生した CO_2 をメタン生成菌が水素で還元して生成する、二次的微生物起源ガスであることがわかっていく (Milkov and Etiope, 2018)。

天然ガスハイドレート結晶の生成時、構成材料である水・ガスのアイソトポログ (同位体分子種) の違いに起因する、安定同位体分別が起きる。水の場合は、 H_2O よりも重い $^1\text{H}^2\text{HO}$ や H_2^{18}O が水蒸気から水へ、水から氷へと濃縮されることはよく知られている。ハイドレート結晶を構成するホスト分子である水についても同様であり、I型のメタンハイドレートおよびII型のクリプトンハイドレート生成時のホスト安定同位体分別は、いずれの結晶構造でも水・氷間の安定同位体分別と同程度の分別係数である (Mackawa, 2004)。しかしながら、ゲストの安定同位体分別については、そもそも分別があるのか? 検出可能なのか? と約20年前には疑問視されていた。水素結合で構成されるホスト (水) 分子とは異なり、ゲスト分子はカゴに1個ずつ閉じ込められただけのように想像されるからである。

本稿では、北見工業大学のハイドレート研究室で20年近くにわたり継続実施された実験結果を中心に、ガスハイドレート生成時のゲスト分子に関する安定同位体分別を調べた研究についてレビューを行い、アイソトポログ間のガスハイドレート平衡圧差との関連、最近わかってきたケージサイズ毎の安定同位体分別に関する考察、およびゲスト安定同位体分別の応用について述べる。

2. 安定同位体比の表記法

本稿で取り扱う安定同位体比は、メタンの水素同位体比を例に挙げれば、 CH_4 に対する CH_3^3H の存在割合である。相変化に伴うその割合の変動は非常に小さいため、同位体地球化学では (1) 式による δ 値で表記する (例えば, Hoefs, 2021)。

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 10^3 \text{ [‰]} \quad (1)$$

R_{sample} と R_{standard} はそれぞれ試料と標準物質の安定同位体比である。水素同位体ではV-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water)、炭素同位体ではV-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite)、窒素同位体では大気窒素が国際標準物質である。試料Bの安定同位体比に対する試料Aの安定同位体比の割合は、分別係数 α_{A-B} と定義される。平衡状態にある2相の間の安定同位体比の差は本来この分別係数で表記すべきだが、本稿では2相それぞれの δ 値の差を $\Delta\delta$ 値と表記し、ハイドレート結晶を取り巻く環境のガスの δ 値から包

接ガスの δ 値を差し引いたもの、と定義する。なお、試料A、Bそれぞれの δ 値である δ_A 、 δ_B との間には近似的に(2)式で表される関係があり、 α_{A-B} は $\Delta\delta$ 値から概ね推測可能である。

$$\delta_A - \delta_B \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} [\text{‰}] \quad (2)$$

3. ゲストガス安定同位体分別の実験

耐圧容器中にガスと水を封入してガスハイドレート結晶を生成し、結晶に取り込まれたガス(包接ガス)、および結晶に取り込まれなかったガス(残ガス)をそれぞれ適切に採取し、安定同位体分析を行うことにより、同位体分別の有無やその程度を求めることができる。我々の研究室では、比表面積の非常に大きな微粉末氷($> 350 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$)と目的のガスを耐圧容器内で接触させ、高純度の試料を生成する(例えば、Hachikubo et al., 2023c; 2024)。残ガスについては、実験温度におけるガスハイドレート平衡圧を下回らないように採取する。包接ガスにとってコンタミとなる残ガスは、ガスハイドレート結晶の回収前に完全に除去する必要があるものの、耐圧容器を開けるために大気圧まで残ガスを排出すれば、結晶は解離する。そこで、結晶試料を液体窒素等の寒剤で固定しながら、液化・凝華した残ガスを真空ラインで蒸発・昇華させて完全に分離し、包接ガスのみを得る方法が工夫されている。

実験では、包接ガス、残ガス、および初期ガス(ボンベガス)の3種類のガス試料と、安定同位体比が既知である標準ガスを加えた4試料をセットとして、連続フロー型同位体比質量分析計(CF-IRMS)にシリンジインジェクションで導入し、これらを5セット以上を測定することでそれぞれの安定同位体比を求めた。試料は混合ガス系の場合もあるため、目的のガスをその他の成分から完全に分離できる適切なキャピラリカラムを選択し、CF-IRMS本体に接続されている前処理装置のガスクロマトグラフでこれを使用した。

4. 純ガスハイドレートに関する実験結果

表1は、これまでに測定されたガスハイドレート生成時のゲストガス安定同位体分別の実験結果である。 $\Delta\delta$ 値は符号が正となるケースが多い、すなわちアイソロポログ同士のうち、軽いほうが相対的に結晶に包接されやすいものの、負となるケースも報告されている。まず、純ガス系(単一のゲストガス成分)について順に詳しく見ていくことにする。

ガスハイドレート生成時のゲストガス安定同位体分別

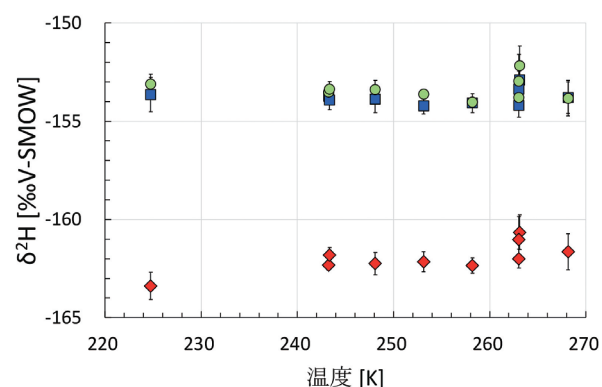


図1: メタンハイドレート生成時のゲスト水素同位体分別の温度依存性 (Hachikubo et al., 2023b)。赤のひし形は包接ガス、黄緑の丸は残ガス、青の四角は初期ガスを表す。温度範囲は224.8–268.2 K、圧力条件については約5 MPaのデータを選んでプロットしている。包接ガスの $\delta^2\text{H}$ が最も低く、メタンハイドレートは重いゲストである CH_3^3H を相対的に包接しにくいことがわかる。 $\Delta\delta^2\text{H}$ は7.8–10.3‰であり、温度の上昇とともにわずかに減少する(分別が小さくなる)傾向がある。なお、有限の体積の耐圧容器でバッチ式で試料を生成するため、結晶に $\delta^2\text{H}$ の低いガスが固定された分、残ガスの $\delta^2\text{H}$ は初期ガスよりもわずかに高くなっている。

について、初めて報告されたのはメタンハイドレートである(Hachikubo et al., 2007)。耐圧容器内でメタンハイドレートを人工的に生成し、包接ガス、残ガス、および初期ガスの3種類の安定同位体比が測定された。その結果、メタン水素同位体比に有意な差が見出され、包接ガスは残ガスよりも CH_3^3H が少なく、 $\Delta\delta$ 値は274.1 Kで $+4.8 \pm 0.4\text{‰}$ 、243.2 K～265.2 Kで $+9.0 \pm 0.9\text{‰}$ だった。図1は氷点下温度で行われた実験結果の一例である(Hachikubo et al., 2023b)。残ガスと初期ガスはほぼ同じ同位体比で約-154‰、包接ガスが約-162‰であることから、約8‰の差がある。この差は温度の上昇とともにわずかに減少しているものの、220–270 Kの温度範囲ではほぼ不変であり、ゲストガス安定同位体分別の温度依存性は小さいと言える。一方で、圧力依存性については図2に示すように、圧力増加に伴い $\Delta\delta$ 値が減少する結果が報告されている(Hachikubo et al., 2023b)。なお、メタン炭素同位体比については有意な差がみられず、その後の報告(Luzi et al., 2011; Lapham et al., 2012)でも同様である。

エタンハイドレートは、生成圧力が数MPaのオーダーであれば、構造I型のMCのみに包接される。水素同位体比に関する $\Delta\delta$ 値は $+1.1 \pm 0.7\text{‰}$ であり、その差はわずかではあるが、メタンと同様に軽いゲストを包接しやすい。一方で、構造II型のLCのみに包接されるプロパン、イソブタンの $\Delta\delta$ 値はそれぞれ、 $+4.4 \pm 1.0\text{‰}$ と $+1.2 \pm 0.6\text{‰}$ であり、炭素数

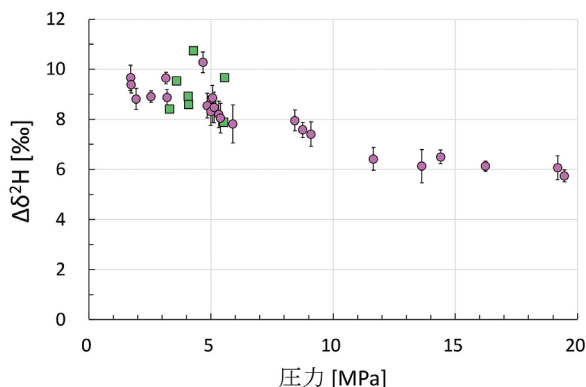


図2：メタンハイドレート生成時のゲスト水素同位体分別の圧力依存性。緑の四角はHachikubo et al. (2007) によるデータで、温度範囲は243.7–265.2 K、圧力範囲は3.31–5.56 MPa、ピンクの丸はHachikubo et al. (2023b) によるデータで、温度範囲は224.2–268.2 K、圧力範囲は1.71–19.47 MPa。氷点下の広い温度範囲で、 $\Delta\delta^2\text{H}$ は5 MPa以下の低圧では8–10‰であるが、圧力の増加とともに $\Delta\delta^2\text{H}$ は減少し、20 MPaで約6‰に達する、明瞭な圧力依存性がみられる。

が多くなると分別は小さくなる、とは一概に言えないことがわかる。なお、エタンの炭素同位体分別については、メタンと同様に有意な分別はみられない (Hachikubo et al., 2007)。

炭化水素以外のゲストに注目すると、 CO_2 の炭素同位体分別については $\Delta\delta$ 値は+1‰前後であることから (Luzi et al., 2011; Kimura et al., 2021)、アルカンの水素同位体分別と同様、軽いゲストを包接しやすい。亜酸化窒素ハイドレートの窒素同位体分別についても、 $\Delta\delta$ 値は正である。これに対し、窒素ハイドレートの窒素同位体分別 (Hachikubo et al., 2023c)、一酸化炭素ハイドレートの炭素同位体分別 (水谷ほか, 2025) では $\Delta\delta$ 値が負である。つまり、 $\Delta\delta$ 値は必ずしも正であるとは限らない。なお、硫化水素ハイドレートの硫黄同位体分別については報告例 (Carvajal-Ortiz and Pratt, 2013) があるものの、 $\Delta\delta$ 値の正負に関しては確かなことは言えない。

5. ゲストガス安定同位体分別とガスハイドレート平衡圧との関係

混合ガス系のハイドレート平衡圧は、それぞれの純ガス系のハイドレート平衡圧の間の値となり、純ガス系で相対的に平衡圧の低い成分がハイドレート相に濃縮される。残ガスと包接ガス両方のガス組成の測定例は少ないものの、例えば窒素+ CO_2 系 (Kang et al., 2001) では CO_2 が、

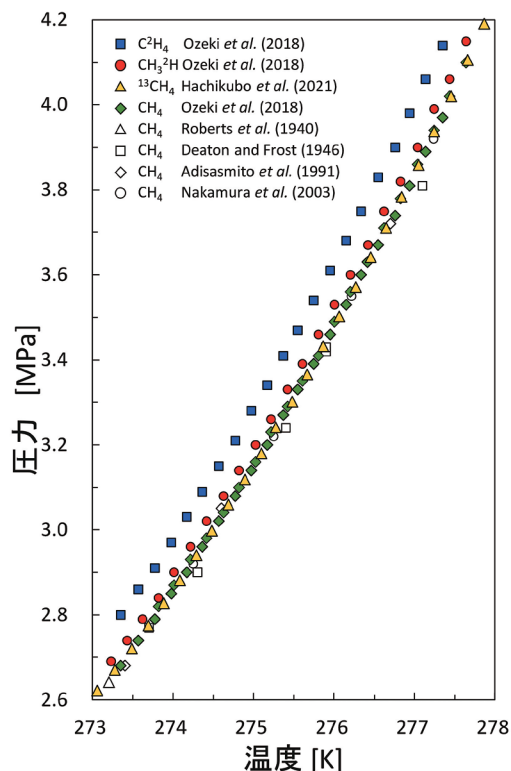


図3：メタンのアイソトポログを包接するハイドレートの平衡圧。青い四角は C^2H_4 、赤い丸は CH_3^2H 、緑のひし形は通常の CH_4 (Ozeki et al., 2018)、橙色の三角は $^{13}\text{CH}_4$ (Hachikubo et al., 2021)。白い三角、四角、ひし形、丸はそれぞれ、Roberts et al. (1940)、Deaton and Frost (1946)、Adisasmito et al. (1991)、Nakamura et al. (2003) で、全て通常の CH_4 、ハイドレート平衡圧は C^2H_4 が最も高く、次に CH_3^2H 、通常の CH_4 、と並ぶ。 $^{13}\text{CH}_4$ を包接するハイドレートの平衡圧は通常の CH_4 の平衡圧とほとんど差がない。

窒素+酸素系 (Takizawa et al., 2025) では酸素がそれぞれハイドレート相に濃縮されることがデータで示されている。

メタンを例にとると、同じ「メタン」であってもアイソトポログ同士は質量数が異なるため、 CH_3^2H と CH_4 の混合ガス系とみることができる。メタンの水素同位体分別の結果では、包接ガスは残ガスよりも CH_3^2H が少なく、 CH_4 を濃縮していることになる。このことから、 CH_3^2H ハイドレートの平衡圧は CH_4 の平衡圧よりも高いことが予想される。 CH_3^2H のほか、 C^2H_4 、 $^{13}\text{CH}_4$ をそれぞれ包接するハイドレート平衡圧を精密に測定した結果 (Ozeki et al., 2018; Hachikubo et al., 2021) を図3に示す。これらの中で平衡圧が最も高いのは C^2H_4 ハイドレートであり、その次に CH_3^2H ハイドレート、最も低いのは通常の CH_4 ハイドレートとなる。すなわち、メタンハイドレートのゲスト水素同位体分別については、ハイドレート平衡圧の大小関係と調和していると言える。また、 $^{13}\text{CH}_4$ ハイドレートの平衡圧は

通常のCH₄ハイドレートとほぼ同じであることから、メタンハイドレートのゲスト炭素同位体分別がない、との事実と一致している。

6. 混合ガス系における実験結果

あらゆるガスの組み合わせが考えられる混合ガス系では、その混合比により結晶構造が変わり、ケージサイズが変わるだけでなく、ケージ毎にゲストの棲み分けが起こる場合もある。中でも興味深いのはメタン+エタン系であり、メタンハイドレートとエタンハイドレートはいずれもI型であるものの、特定の混合比の範囲でII型となる (Subramanian et al., 2000a; 2000b)。ロシア・バイカル湖ではメタン+エタン系のI型とII型の共存が報告されており (Kida et al., 2006)、2019年までに報告された60ヶ所の天然ガスハイドレート採取地点のうち、実に8ヶ所でII型の存在が確認されている (Hachikubo et al., 2023a)。メタン+エタン系のエタン水素同位体分別に注目すると、I型の場合は $\Delta\delta$ 値が+1 ~ +2‰であるのに対し、II型では+8.8 ~ +12‰と相対的に大きいことが示された (松田ほか, 2018)。これらの傾向は、バイカル湖のKukuy K-2泥火山で報告されたII型のメタン+エタン系天然ガスハイドレートのエタン $\delta^2\text{H}$ が、共存するI型のそれより明らかに小さいことと符合する (Hachikubo et al., 2009)。また、同様の傾向はエタン+アルゴン系においても確認されている (松田ほか, 2019)。

最近、メタン+窒素系および窒素+酸素系で新しい知見が得られた (Takizawa et al., 2025)。図4は、 $\Delta\delta$ 値がガス組成によって変化することを示したグラフである。窒素ハイドレートの場合の窒素同位体分別に関する $\Delta\delta$ 値は $-0.23 \pm 0.04\text{‰}$ と負の値であり、 $^{14}\text{N}_2$ に対して相対的に重い ^{15}N がハイドレート相に濃縮されることを示唆する。混合ガス系では、メタンの割合が増加すると $\Delta\delta$ 値がさらに減少する一方、酸素の割合が増加すると逆に $\Delta\delta$ 値は増加し、ある組成で正の値に転じる。メタン+窒素系では、包接ガス中の窒素組成が8割以下のデータではI型であることがわかっており、またメタンがMCに、窒素がSCにそれぞれ包接されやすいことは、CSMHYDモデル (Sloan, 1998) の計算結果からも示唆される。これに対し、窒素+酸素系では南極氷床中の空気ハイドレートのラマン分光分析により、窒素はLCに、酸素はSCにそれぞれ包接されやすいことがわかっている (Ohno et al., 2007)。これらの結果は、「SCは ^{14}N を濃縮し、LCは $^{14}\text{N}_2$ を濃縮する」と考えれば、統一的な説明が可能となる。

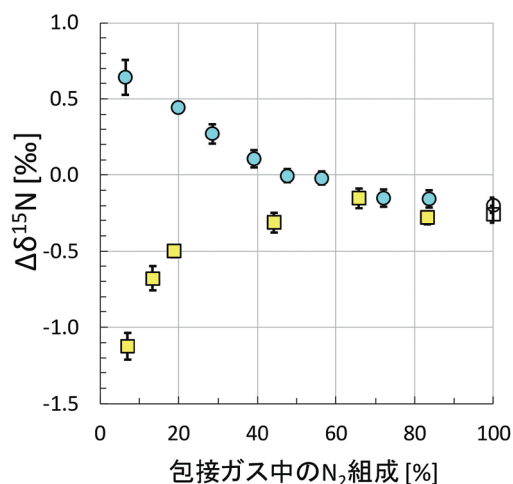


図4: $\Delta\delta^{15}\text{N}$ の窒素組成依存性 (Takizawa et al., 2025)。水色の丸は窒素+酸素系 (268 K)、黄色の四角はメタン+窒素系 (268 K)、白色の丸と四角は純窒素ハイドレートで、それぞれ268 Kと263 Kでの値 (Hachikubo et al., 2023c)。純窒素ハイドレートでは $\Delta\delta^{15}\text{N}$ が約 -0.2‰ であるのに対し、窒素+酸素系では窒素組成が減少するにつれて $\Delta\delta^{15}\text{N}$ は増加し、符号が反転して $+0.6\text{‰}$ 以上に達した。一方、メタン+窒素系では窒素組成が減少するにつれて $\Delta\delta^{15}\text{N}$ は減少し、 -1.2‰ 以下に達した。

7. ゲスト分子をSCのみに包接させた安定同位体分別実験

ゲストガス安定同位体分別は、ハイドレート結晶構造を構成するケージのサイズ毎に異なるのではないかと考えたが、前述の混合ガス系での実験結果から浮上した。しかしながら、混合ガス系ではI型のMCとSC、ないしII型のLCとSCに複数種類のゲストを完全に棲み分けさせることは困難である。そこで、テトラヒドロフラン (THF) に代表される、II型のLCを完全に占有できるゲストを利用して、目的のゲストをSCのみに包接させる実験を行った (水谷ほか, 2024a; 2024b; 2025)。LCを埋めるゲストとしては、THFのほか、テトラヒドロピラン (THP)、1,3-ジオキソラン (1,3-DIOX) が用いられた。

水谷ほか (2024a) では、THF等にメタンを加えた実験結果を整理し、THF等との混合系では、メタン水素同位体分別の $\Delta\delta$ 値が273 Kで $+3.1 \pm 0.4\text{‰}$ だった。この値はすなわち、II型のSCのみに包接させた場合の $\Delta\delta$ 値ということになる。同温度でのメタンハイドレートの $\Delta\delta$ 値が $+8.0 \pm 0.4\text{‰}$ であることから、 $\Delta\delta$ 値に明瞭な差がある。メタン+エタン系、およびメタン+プロパン系のメタン水素同位体分別の $\Delta\delta$ 値はそれぞれ、 $+3.7 \pm 1.1\text{‰}$ および $+3.1 \pm 1.0\text{‰}$ である (表1)。メタン+THF等混合系と同様に $\Delta\delta$ 値が約 $+3\text{‰}$ 程度であるのは、エタン・プロパンがMC・LCに包接され、メ

表1：各ゲストを包接したハイドレートの結晶構造，対象とするゲストの安定同位体比，生成温度・圧力条件，および包接するケージ種類毎の $\Delta\delta$ 値．naはデータなし．

ゲスト	結晶構造	対象ゲスト同位体比	温度 [K]	圧力 [MPa]	$\Delta\delta$ 値	包接ケージ	reference
純ガス系							
CH ₄	sI	CH ₄ δ^2 H	274.2	3.9 ~ 5.3	+4.8 ± 0.4	MC, SC	Hachikubo et al. (2007)
CH ₄	sI	CH ₄ δ^2 H	243.7-265.2	3.3 ~ 5.9	+9.0 ± 0.9	MC, SC	Hachikubo et al. (2007)
CH ₄	sI	CH ₄ δ^2 H	223.3-268.2	1.7 ~ 19.5	+5.7 ~ +10.3	MC, SC	Hachikubo et al. (2023b)
CH ₄	sI	CH ₄ δ^2 H	273	na	+8.0 ± 0.4	MC, SC	水谷ほか (2024a)
CH ₄	sI	CH ₄ δ^{13} C	243.7-274.2	3.3 ~ 5.9	0.0 ± 0.2	MC, SC	Hachikubo et al. (2007)
CH ₄	sI	CH ₄ δ^{13} C	268	8	-0.1	MC, SC	Luzi et al. (2011)
CH ₄	sI	CH ₄ δ^{13} C	277	2.5	< 0.3	MC, SC	Lapham et al. (2012)
C ₂ H ₄	sI	C ₂ H ₄ δ^2 H	273	na	-3.6 ~ -0.5	MC	
C ₂ H ₆	sI	C ₂ H ₆ δ^2 H	274.2	0.6 ~ 2.4	+1.1 ± 0.7	MC	Hachikubo et al. (2007)
C ₂ H ₆	sI	C ₂ H ₆ δ^{13} C	274.2	0.6 ~ 2.4	0.0 ± 0.1	MC	Hachikubo et al. (2007)
C ₃ H ₈	sII	C ₃ H ₈ δ^2 H	273	na	+4.4 ± 1.0	LC	
iC ₄ H ₁₀	sII	iC ₄ H ₁₀ δ^2 H	273	na	+1.2 ± 0.6	LC	
CO ₂	sI	CO ₂ δ^{13} C	268	2.5 ~ 5	+0.7 ~ +1.1	MC, SC	Luzi et al. (2011)
CO ₂	sI	CO ₂ δ^{13} C	226-278	na	+1.0 ~ +1.5	MC, SC	Kimura et al. (2021)
CO ₂	sI	CO ₂ δ^{13} C	273	na	+1.1 ± 0.0	MC, SC	水谷ほか (2024b)
CO	sI	CO δ^{13} C	273	na	-0.20 ± 0.0	MC, SC	水谷ほか (2025)
N ₂	sII	N ₂ δ^{15} N	224.8-271.2	14.1 ~ 19.0	-0.23 ± 0.04	LC, SC	Hachikubo et al. (2023c)
N ₂ O	sI	N ₂ O δ^{15} N	273	1.2 ~ 2.6	+0.14 ~ +0.67	MC, SC	
H ₂ S	sI	H ₂ S δ^{34} S	248 ~ 280	0.035 ~ 0.23	-3.2 ~ +1.8	MC, SC	Carvajal-Ortiz&Pratt (2013)
混合ガス系							
CH ₄ +C ₂ H ₆	sI	CH ₄ δ^2 H	273	na	+3.7 ± 1.1	SC	
CH ₄ +C ₂ H ₆	sI	C ₂ H ₆ δ^2 H	273	na	+1 ~ +2	MC	松田ほか (2018)
CH ₄ +C ₂ H ₆	sII	C ₂ H ₆ δ^2 H	273	na	+8.8 ~ +12	LC	松田ほか (2018)
CH ₄ +C ₃ H ₈	sII	CH ₄ δ^2 H	273	na	+3.1 ± 1.0	SC	鎌田ほか (2020)
CH ₄ +C ₃ H ₈	sII	C ₃ H ₈ δ^2 H	273	na	+5.5 ± 1.3	LC	鎌田ほか (2020)
CH ₄ +Ar	sI	CH ₄ δ^2 H	273	na	+7 ~ +8	LC, SC	
CH ₄ +Ar	sII	CH ₄ δ^2 H	273	na	+6	LC, SC	
CH ₄ +N ₂	sI, sII	CH ₄ δ^2 H	263	7.4 ~ 14.5	+5.4 ~ +9.1	LC, MC, SC	Takizawa et al. (2025)
CH ₄ +N ₂	sI, sII	N ₂ δ^{15} N	263	7.4 ~ 14.5	-1.10 ~ -0.15	LC, MC, SC	Takizawa et al. (2025)
CH ₄ +THF 等	sII	CH ₄ δ^2 H	273	2.2	+3.1 ± 0.4	SC	水谷ほか (2024a)
CH ₄ +THF 等		CH ₄ δ^2 H	273	2.2	+9.2 ± 1.9	MC	水谷ほか (2024a)
C ₂ H ₆ +Ar	sI	C ₂ H ₆ δ^2 H	273	na	-3.0 ~ +0.6	MC	松田ほか (2019)
C ₂ H ₆ +Ar	sII	C ₂ H ₆ δ^2 H	273	na	+4.2 ~ +6.6	LC	松田ほか (2019)
CO ₂ +THF 等	sII	CO ₂ δ^{13} C	273	na	+0.4 ± 0.1	SC	水谷ほか (2024b)
CO ₂ +THF 等		CO ₂ δ^{13} C	273	na	+1.4 ± 0.3	MC	水谷ほか (2024b)
CO+THF 等	sII	CO δ^{13} C	273	na	-0.3 ± 0.1	SC	水谷ほか (2025)
CO+THF 等		CO δ^{13} C	273	na	-0.2 ± 0.2	MC	水谷ほか (2025)
N ₂ +O ₂	sII	N ₂ δ^{15} N	268.2	17.6 ~ 19.3	-0.15 ~ +0.64	LC, SC	Takizawa et al. (2025)

タンの大半がSCに包接された結果，とみることができる。したがって， $\Delta\delta$ 値に対するSCの寄与は約+3%ということになる。メタンハイドレートのケージ占有率(Hachikubo et al., 2024)を用いて，またI型・II型それぞれのSC（同じ12面体でも，前者は後者よりわずかにサイズが大きい）に関するアイソトポログの包接性が同等であると仮定して，I型のMCのみにメタンを包接させた場合の $\Delta\delta$ 値を推定すると，+9.2±1.9%となった。したがって，I型を構成するメタンハイドレートはMC，SCともにCH₃²Hを包接しにくいものの，その傾向はMCの方が大きいと考えられる。その他，THF等に二酸化炭素ないし一酸化炭素を加えた実験におい

て，それぞれのゲスト炭素同位体比を調べたところ，差は小さいものの，メタン水素同位体比と同様にMCに包接されるゲストの方が相対的に $\Delta\delta$ 値が大きいようである（水谷ほか, 2024b; 2025）。

8. ケージに対するゲストのサイズ比と $\Delta\delta$ 値との関係

LC，MC，SCのケージサイズに対するゲスト分子の大きさの比(Sloan and Koh, 2008)を参考に， $\Delta\delta$ 値との関係について考察を試みる。図5は，表1の結果についてサイズ比

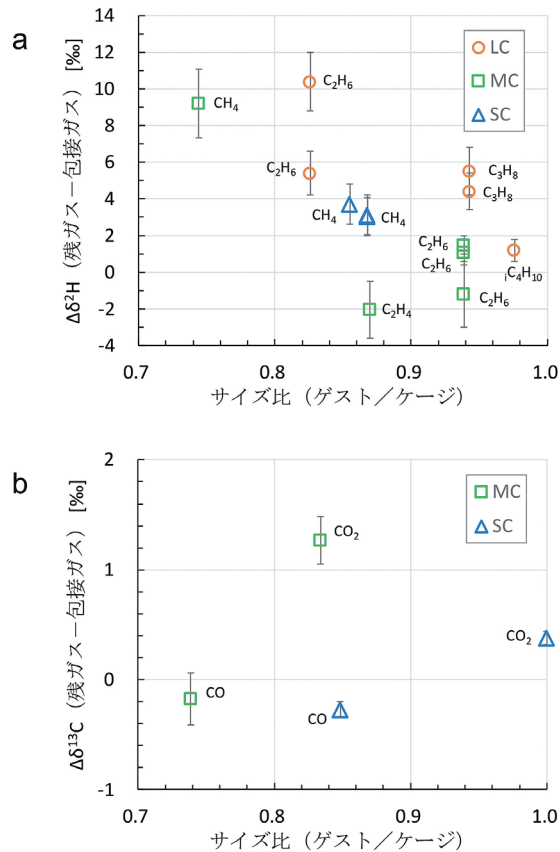


図5： $\Delta\delta$ 値をケージサイズに対するゲスト分子径の比に対してプロットしたグラフ。aは炭化水素の $\Delta\delta^2\text{H}$ 、bは CO および CO_2 の $\Delta\delta^{13}\text{C}$ を表す。各ケージサイズとゲスト分子径の数値はSloan and Koh (2008)による。同一ゲストで比較すると、サイズ比が大きくなると $\Delta\delta$ 値が減少する。すなわち、ケージに対しゆるく包接される場合は軽いゲストが、きつく包接される場合は重いゲストが相対的に包接されやすい傾向がある。

(ゲスト/ケージ)と $\Delta\delta$ 値との関係を表したグラフである。メタンに注目すると、SCよりもMCのほうが「ゆるく」包接され、 $\Delta\delta$ 値は大きい。したがって、グラフ上では「右下がり」の関係となる。エタンについても同様で、MCよりもLCのほうが「ゆるく」包接され、 $\Delta\delta$ 値は大きい。同じサイズのケージ内で比較すると、LCに包接される炭化水素の $\Delta\delta$ 値は大きい順にエタン、プロパン、イソブタン、と並ぶ。いずれにせよ、ゲストのサイズが大きくなり、ケージのサイズに近づくと、 $\Delta\delta$ 値は減少するように見える。一酸化炭素、二酸化炭素の $\Delta\delta$ 値についても、やや弱いものの同様の傾向がみられる。

9. ゲストガス安定同位体分別の応用と今後の展望

ゲストガス安定同位体分別に関する知見がどのように

応用されるのか、についてはまだ未知数の部分が多いものの、限定的ながら天然ガスハイドレートの生成過程に関する解釈に役立つ場合がある。本稿で紹介した安定同位体分別は同位体平衡状態におけるものであり、ガスとハイドレート結晶が長期間接触したまま維持されれば、その状態に達すると考えられる。海底下で常に堆積層深部から天然ガスが供給され、海底表層のハイドレート結晶と共存する状態では、環境のガスと包接ガスとの間には表1の $\Delta\delta$ 値で表される安定同位体比の差がみられるはずである。一方、ハイドレート結晶の生成によりガス供給路が閉塞し、堆積物間隙水中の溶存ガス濃度が低下することにより、結晶の解離が進む場合もありうる。前にも述べた、バイカル湖のメタン+エタン系天然ガスハイドレート(II型)は、湖底表層堆積物中でガス供給を絶たれたI型結晶が部分的に解離して、二次的に生成したものと考察されている(Poort et al., 2012)。このような場合、結晶が解離して環境に存在するガスと、解離しつつある結晶の包接ガスの安定同位体比は等しいため、 $\Delta\delta$ 値はゼロとなる。 $\Delta\delta$ 値が表1にあるような関係から外れていれば、結晶は現在の環境にあるガスによって維持されておらず、解離過程にあるか、あるいは環境のガスの安定同位体比が今まさに変化しつつある可能性が高い。このような、 $\Delta\delta$ 値を用いた考察は既に、バイカル湖やサハリン島北東沖で回収された天然ガスハイドレート結晶の生成過程の理解に役立てられている(Hachikubo et al., 2009; 2010)。

これまで紹介してきたように、最近の研究の進展によって、 $\Delta\delta$ 値はガス組成依存性や結晶構造依存性があることがわかってきた。例えば、天然ガスハイドレート中のメタン安定同位体分別については、I型とII型では $\Delta\delta$ 値が異なり、後者のほうが小さくなる。メタンを主成分とする天然ガスハイドレートでは、純粋なメタンハイドレートの $\Delta\delta$ 値が利用できるものの、熱分解起源ガスのプロパンやブタンを含むII型の場合は $\Delta\delta$ 値が異なることから、生成過程等の解釈に影響することになる。今後は、様々な天然ガス組成がメタンの $\Delta\delta$ 値に及ぼす影響を網羅的に調査する必要がある。

海底・湖底堆積物中や永久凍土中の炭化水素を主成分とした天然ガスハイドレートだけでなく、窒素・酸素・アルゴンを包接する極地氷床中の空気ハイドレート(Uchida et al., 2022)、沖縄トラフで報告されている熱水域での CO_2 ハイドレート(Sakai et al., 1990)、また冥王星の水地殻深部での存在が推定されるメタンや一酸化炭素を包接するハイドレート(Kamata et al., 2019)等、期待される応用例は多岐にわたる。宇宙探査機に搭載される質量分析計や分光

分析装置の将来の進展に大きく依存するところもあるものの、ガスハイドレートのゲストガス安定同位体分別に関する知見が役立つ将来に期待したい。

謝辞

北見工業大学ハイドレート研究室（土木開発工学科～社会環境工学科～地球環境工学科環境防災工学コース）で当時学生だった方々には、安定同位体比測定実験でお世話になりました。また、低温科学特集号「H₂Oを科学する（仮称）」に総説論文の執筆の機会を与えていただいた、北海道大学低温科学研究所の佐崎元氏、および北海道大学大学院工学研究院の内田努氏に、この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- Adisasmito, S., R. J. Frank, and E. D. Sloan (1991) Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 68–71. doi: 10.1021/jc00001a020
- Bernard, B. B., J. M. Brooks, and W. M. Sackett (1976) Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **31**(1), 48–54. doi: 10.1016/0012-821X(76)90095-9
- Bourry, C., B. Chazallon, J. L. Charlou, J. P. Donval, L. Ruffine, P. Henry, L. Geli, M. N. Çagatay, S. İnan, and M. Moreau (2009) Free gas and gas hydrates from the Sea of Marmara, Turkey. Chemical and structural characterization. *Chem. Geol.*, **264**(1–4), 197–206. doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.03.007
- Carvajal-Ortiz, H., and L. M. Pratt (2013) Influences of salinity and temperature on the stable isotopic composition of methane and hydrogen sulfide trapped in pressure-vessel hydrates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **118**, 72–84. doi: 10.1016/j.gca.2013.05.013
- Davidson, D. W., S. K. Garg, S. R. Gough, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, and W. F. Lawson (1986) Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**(4), 619–623. doi: 10.1016/0016-7037(86)90110-9
- Deaton, W. M. and E. M. Frost (1946) Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines. *U.S. Bur. Mines Monogr.*, **8**, U.S. Bureau of Mines: Washington, DC.
- Hachikubo, A., T. Kosaka, M. Kida, A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, N. Takahashi, and H. Shoji (2007) Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases. *Geophys. Res. Lett.*, **34**(21), L21502. doi: 10.1029/2007GL030557
- Hachikubo, A., O. Khlystov, A. Manakov, M. Kida, A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, N. Takahashi, H. Shoji, G. Kalmychkov, and J. Poort (2009) Model of formation of double structure gas hydrates in Lake Baikal based on isotopic data. *Geophys. Res. Lett.*, **36**(18), L18504. doi: 10.1029/2009GL039805
- Hachikubo, A., A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, Y. Nunokawa, H. Shoji, T. Matveeva, Y. K. Jin, and A. Obzhiriov (2010) Isotopic composition of gas hydrates in subsurface sediments from offshore Sakhalin Island, Sea of Okhotsk. *Geo-Mar. Lett.*, **30**(3/4), 313–319. doi: 10.1007/s00367-009-0178-y
- Hachikubo, A., G. Fuseya, Y. Kikuchi, and S. Takeya. (2021) Phase equilibrium of methane hydrate encapsulated isotopologue ¹³CH₄ and singly deuterated methane. *J. Chem. Eng. Data*, **66**(12), 4663–4669. doi: 10.1021/acs.jced.1c00653
- Hachikubo, A., H. Minami, H. Sakagami, S. Yamashita, A. Krylov, G. Kalmychkov, J. Poort, M. De Batist, A. Manakov, and O. Khlystov (2023a) Characteristics and varieties of gases enclathrated in natural gas hydrates retrieved at Lake Baikal. *Sci. Rep.*, **13**, 4440. doi: 10.1038/s41598-023-31669-7
- Hachikubo, A., T. Nezu, K. Takizawa, and S. Takeya (2023b) Effect of pressure on hydrogen isotope fractionation in methane during methane hydrate formation at temperatures below the freezing point of water. *Methane*, **2**(2), 129–136. doi: 10.3390/methane2020010
- Hachikubo, A., K. Takizawa, and S. Takeya (2023c) Stable isotope fractionation of nitrogen between gas and hydrate phases. *J. Chem. Eng. Data*, **68**(3), 694–697. doi: 10.1021/acs.jced.2c00568
- Hachikubo, A., M. Kida, D. Yahagi, G. Fuseya, and S. Takeya (2024) Effect of temperature and pressure on the hydration number of methane hydrate. *Energy Fuels*, **38**(11), 9676–9682. doi: 10.1021/acs.energyfuels.4c01124
- Hoefs, J. (2021) Stable Isotope Geochemistry. 9th ed., Springer Nature Switzerland AG.
- Hondoh, T., H. Anzai, A. Goto, S. Mae, A. Higashi, and C. C. Langway Jr. (1990) The crystallographic structure of the natural air-hydrate in Greenland dye-3 deep ice core. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **8**, 17–24. doi: 10.1007/BF01131284

- 鎌田諒也, 長谷優之介, 八久保晶弘, 竹谷敏 (2020) メタン・プロパン混合系におけるハイドレート生成時の安定同位体分別. 北海道の雪氷, **39**, 71–74.
- Kamata, S., F. Nimmo, Y. Sekine, K. Kuramoto, N. Noguchi, J. Kimura, and A. Tani (2019) Pluto's ocean is capped and insulated by gas hydrates. *Nat. Geosci.*, **12**, 407–410. doi: 10.1038/s41561-019-0369-8
- Kang, S.-P., H. Lee, C.-S. Lee, and W.-M. Sung (2001) Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO₂, N₂ and tetrahydrofuran. *Fluid Phase Equilib.*, **185**(1–2), 101–109. doi: 10.1016/S0378-3812(01)00460-5
- Kida, M., O. Khlystov, T. Zemskaya, N. Takahashi, H. Minami, H. Sakagami, A. Krylov, A. Hachikubo, S. Yamashita, H. Shoji, J. Poort, and L. Naudts (2006) Coexistence of structure I and II gas hydrates in Lake Baikal suggesting gas sources from microbial and thermogenic origin. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L24603. doi: 10.1029/2006GL028296
- Kimura, H., G. Fuseya, S. Takeya, and A. Hachikubo (2021) Carbon isotope fractionation during the formation of CO₂ hydrate and equilibrium pressures of ¹²CO₂ and ¹³CO₂ hydrates. *Molecules*, **26**(14), 4215. doi: 10.3390/molecules26144215
- Lapham, L. L., R. M. Wilson, and J. P. Chanton (2012) Pressurized laboratory experiments show no stable carbon isotope fractionation of methane during gas hydrate dissolution and dissociation. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **26**(1), 32–36. doi: 10.1002/rcm.5290
- Lu, H., Y. Seo, J. Lee, I. Moudrakovski, J. A. Ripmeester, N. R. Chapman, R. B. Coffin, G. Gardner, and J. Pohlman (2007) Complex gas hydrate from the Cascadia margin. *Nature*, **445**, 303–306. doi:10.1038/nature05463
- Luzi, M., J. M. Schicks, and J. Erzinger (2011) Carbon isotopic fractionation of synthetic methane and carbon dioxide hydrates. *Proc. 7th Intl. Conf. Gas Hydrates (ICGH2011)*, Edinburgh, Scotland, UK, 17–21 July 2011.
- Maekawa, T. (2004) Experimental study on isotopic fractionation in water during gas hydrate formation. *Geochem. J.*, **38**(2), 129–138. doi: 10.2343/geochemj.38.129
- 松田純平, 八久保晶弘, 小関貴弘, 竹谷敏 (2018) メタン・エタン系混合ガスハイドレートのエタン水素同位体分別の結晶構造依存性. 北海道の雪氷, **37**, 27–30.
- 松田純平, 八久保晶弘, 小関貴弘, 竹谷敏 (2019) 結晶構造II型の混合ガスハイドレート生成時のエタン水素同位体分別. 北海道の雪氷, **38**, 35–38.
- Milkov, A. V. and G. Etiope (2018) Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples. *Org. Geochem.*, **125**, 109–120. doi: 10.1016/j.orggeochem.2018.09.002
- 水谷優斗, 滝澤楓, 八久保晶弘, 竹谷敏 (2024a) 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. 北海道の雪氷, **43**, 79–82.
- 水谷優斗, 滝澤楓, 八久保晶弘, 竹谷敏 (2024b) CO₂ハイドレート生成時のゲスト炭素同位体分別に及ぼすケージサイズの影響. 第33回日本エネルギー学会大会講演要旨集, 220–221. doi: 10.20550/jietaikaiyoushi.33.0_220
- 水谷優斗, 八久保晶弘, 竹谷敏 (2025) 一酸化炭素ハイドレート生成時のゲスト炭素同位体分別に及ぼすケージサイズ依存性. 第34回日本エネルギー学会大会講演要旨集, 40–41. doi: 10.20550/jietaikaiyoushi.34.0_40
- Nakamura, T., T. Makino, T. Sugahara, and K. Ohgaki (2003) Stability boundaries of gas hydrates helped by methane — structure-H hydrates of methylcyclohexane and *cis*-1,2-dimethylcyclohexane. *Chem. Eng. Sci.*, **58**(2), 269–273. doi: 10.1016/S0009-2509(02)00518-3
- Ohno, H., and T. Hondoh (2007) Micro-Raman study of air clathrate hydrates in polar ice from Dome Fuji, Antarctica. In *Physics and Chemistry of Ice*, Kuhs, W. F., ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 459–468.
- Ozeki, T., Y. Kikuchi, S. Takeya, and A. Hachikubo (2018) Phase equilibrium of isotopologue methane hydrates enclathrated CH₃D and CD₄. *J. Chem. Eng. Data*, **63**(6), 2266–2270. doi: 10.1021/acs.jced.8b00203
- Poort, J., O. M. Khlystov, L. Naudts, A. D. Duchkov, H. Shoji, S. Nishio, M. De Batist, A. Hachikubo, M. Kida, H. Minami, A. Y. Manakov, M. V. Kulikova, and A. A. Krylov (2012) Thermal anomalies associated with shallow gas hydrates in the K-2 mud volcano, Lake Baikal, *Geo-Mar. Lett.*, **32**(5–6), 407–417. doi: 10.1007/s00367-012-0292-0
- Roberts, O. L., E. R. Brownscombe, and L. S. Howe (1940) Constitution diagrams and composition of methane and ethane hydrates. *Oil Gas J.*, **39**, 37–43.
- Sakai, H., T. Gamo, E.-S. Kim, M. Tsutsumi, T. Tanaka, J. Ishibashi, H. Wakita, M. Yamano, and T. Oomori (1990) Venting of carbon dioxide-rich fluid and hydrate formation in mid-Okinawa Trough backarc basin. *Science*, **248**(4959), 1093–1096. doi: 10.1126/science.248.4959.1093
- Sloan, E. D., Jr. (1998) Clathrate hydrates of natural gases. 2nd ed., 705 pp., Marcel Dekker, New York, NY.

- Sloan, E. D., and C. A. Koh (2008) Clathrate hydrates of natural gases. 3rd ed., 721 pp., CRC Press, Boca Raton, FL.
- Subramanian, S., R. A. Kini, S. F. Dec, and E. D. Sloan Jr. (2000a) Evidence of structure II hydrate formation from methane + ethane mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, **55**(11), 1981–1999. doi: 10.1016/S0009-2509(99)00389-9
- Subramanian, S., A. L. Ballard, R. A. Kini, S. F. Dec, and E. D. Sloan Jr. (2000b) Structural transitions in methane + ethane gas hydrates — part I: upper transition point and applications. *Chem. Eng. Sci.*, **55**(23), 5763–5771. doi: 10.1016/S0009-2509(00)00162-7
- Takizawa, K., A. Hachikubo, and S. Takeya (2025) Effect of oxygen and methane on stable isotope fractionation of nitrogen between gas and hydrate phases during formation of mixed-gas hydrates. *J. Chem. Eng. Data*, **70**(10), 4255–4262. doi: 10.1021/acs.jced.5c00365
- Uchida T, W. Shigeyama, I. Oyabu, K. Goto-Azuma, F. Nakazawa, T. Homma, K. Kawamura, D. Dahl-Jensen (2022) Discovery of argon in air-hydrate crystals in a deep ice core using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. *J. Glaciol.*, **68**(269), 547–556. doi: 10.1017/jog.2021.115
- Waldron, S., J. M. Lansdown, E. M. Scott, A. E. Fallick, and A. J. Hall (1999) The global influence of the hydrogen isotope composition of water on that of bacteriogenic methane from shallow freshwater environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**(15), 2237–2245. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00192-1
- Whiticar, M. J. (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.*, **161**(1–3), 291–314. doi: 10.1016/S0009-2541(99)00092-3
- Yoshioka, H., S. Sakata, and Y. Kamagata (2008) Hydrogen isotope fractionation by *Methanothermobacter thermoautotrophicus* in coculture and pure culture conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**(11), 2687–2694. doi: 10.1016/j.gca.2008.03.015