(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS027-01 会場:201A

時間:5月22日14:15-14:30

超高分解能地形による日本海東縁上越海盆における表層ガスハイドレート胚胎域の ハイドレートマウンド

Ultra high resolution bathymetric map of gas hydrate mounds of shallow gas hydrate areas in Joetsu Basin, Eastern margi

弘松 峰男 ^{1*}, 町山 栄章 ², 松本 良 ¹ Mineo Hiromatsu^{1*}, Hideaki Machiyama², Ryo Matsumoto¹

日本海東縁、上越海盆に雁行状に並ぶ海鷹海脚と上越海丘上には直径300-500m 深さ30-40mの巨大な凹地(ポック マーク)が一般的構造方向 NNE-SSW に海脚・海丘上にそれぞれ 2 系統配列する。ポックマークはほぼ同じ規模で比高 20-30m 程度のマウンドを伴い、これらのマウンド上にはしばしばメタンプルームが認められる。これらの特徴的な場所 で、超高分解能海底地形データおよびサイドスキャンソナーイメージデータを海洋研究開発機構(JAMSTEC)の海洋調 査船「よこすか」に搭載された AVU「うらしま」を用いて取得した。AUV「うらしま」搭載のナローマルチビームスワッ ス測深装置は、従来の海上探査システムに比べるとおよそ8倍から10倍の分解能力を有している。その結果、従来の データでは不可能であった数十センチ規模の地形解釈が可能となった。マウンド上には深さ数 m の谷(崖)地形や直径 10m 程度のクレーターが認められた。超高分解能海底地形データによって特徴的な地形が確認できた場所は、これまで の研究で明らかになっている塊状?脈状のガスハイドレートが確認された場所と一致している。超高分解能海底地形デー タとサイドスキャンソナーイメージデータによれば、起伏に富んで強反射を示す場所(タイプ A)と、比較的なだらか な地形と弱反射を示す場所(タイプB)に大別できる。起伏に富んで強反射を示す場所は、これまでの ROV 観察で炭酸 塩岩とコンクリージョンおよびガスハイドレートが確認された場所である。タイプ A マウンドは、ガスハイドレートの 生成と濃集が現在活発な場所であると推測される。一方でタイプ B に分類される場所は、タイプ A と比べると深部での ガスハイドレートの生成と表層における濃集が表層地形に十分な影響を及ばすまでには至っていない未発達な場所と推 定される。AUV による超高精度の音響イメージングは、極表層に濃集するガスハイドレート形成と発達システムの研究 における大変有効な装置である。

キーワード: ガスハイドレート, 日本海, 地形, うらしま Keywords: gashydrate, JapanSea, Topography, URASHIMA

¹ 東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻, 2 海洋研究開発機構高知コア研究所

¹Earth and Planetary Science, University, ²Kochi Institute for Core Sample Research

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS027-02 会場:201A

時間:5月22日14:30-14:45

日本海東縁南部上越沖海底メタンハイドレート分布域に見られるガスチムニーの精 密地下構造

High-resolution gas-chimney structures over a marine gas hydrate field off Joetsu, eastern margin of Japan Sea.

佐藤 幹夫 ^{1*}, 弘松 峰男 ², 町山 栄章 ³, 松本 良 ² Mikio Satoh ^{1*}, Mineo Hiromatsu ², Hideaki Machiyama ³, Ryo Matsumoto ²

 1 産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門, 2 東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻, 3 海洋研究開発機構高知コア研究所

¹GSJ/AIST, ²Dept. of Earth&Planet. Sci., Univ. Tokyo, ³Kochi/JAMSTEC

日本海東縁南部の上越沖海域では,海底面及び海底下浅部において活動的なメタンハイドレートシステムとそれに伴う現象が観察されている(Matsumoto et al, 2005, 2009). ここでは海鷹海脚と上越海丘の 2 つの高まりの頂部(水深 900-1000m)に断層システムに伴って,直径 200-500m,比高 20-40m のポックマーク及びマウンドが分布している.東京大学の松本教授を中心とする我々のグループでは,2004 年より本海域において計量魚探による水中バブル探査,詳細地形調査,地質・地化学調査,地球物理探査,底生生物調査,微生物調査等の総合調査を実施し,マウンドやポックマークの周辺で海水中のガスプルームの存在を発見するとともに,海底観察によって海底に露出するメタンハイドレートを日本周辺海域で初めて確認・採取した.これら一連の調査航海では当初は海底面付近より上部の調査が主であったが,海底面での現象と地質構造との詳細な対比を目的として 2007 年,2008 年,2010 年にシングルチャンネル地震探査を,2010 年に AUV「うらしま」を用いたマルチビーム高分解能地形探査,サイドスキャンソナー探査,及び表層構造探査 (SBP)を実施した.ここでは主としてシングルチャンネル地震探査及び SBP 探査の解析結果から,海底面及び海底下浅部において活動的なメタンハイドレートシステムとそれに伴う現象に関連する構造,特に「ガスチムニー」の精密地下構造について報告する.

海鷹海脚,上越海丘とも,近傍で海底面でのガス噴出,メタンハイドレート露出が認められたポックマーク及びマウンドの直下には,海底下深部から海底面に向かう流体の移動を示すと思われる構造である「ガスチムニー」構造が認められた.これらの「ガスチムニー」構造は,海底でのポックマーク及びマウンドの配置と同じ方向(すなわち海鷹海脚では北北東-南南西方向,上越海丘では北東-南西方向)に連続する.また,上越海丘では「ガスチムニー」構造が2列認められるが,これは我々の一連の調査で明らかになったマウンドの配列とも対応している.海鷹海脚,上越海丘ともメタンハイドレートの存在指標である BSR が認定された.海底下の深度は 0.2-0.25 秒である.海鷹海脚,上越海丘とも地形,地質構造は非対称な形状を示し,海鷹海脚西縁及び上越海丘南東縁は逆断層の存在が推定される.両者の層序の比較より,上越海丘の形成の方が新しいと思われる.また AUV「うらしま」を用いた高分解能地形及び SBP 探査で取得したデータは,シングルチャンネル地震探査で認定した「ガスチムニー」構造がポックマークではなくマウンドの直下に連続していることを示している.また「ガスチムニー」構造は,海底面にまで連続するもの,堆積層に被覆され伏在しているものなどいくつかのタイプのものが認められ,マウンドの成長過程の各段階を示している可能性がある.

キーワード: メタンハイドレート, ガスチムニー, BSR, ポックマーク, マウンド, 日本海

Keywords: methane hydrate, gas-chimney, BSR, pockmark, mound, Japan Sea

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS027-03 会場:201A

時間:5月22日14:45-15:00

日本海東縁上越海盆における表層型ガスハイドレートの集積とガスハイドレートマウンドの進化

Shallow accumulation of gas hydrates and evolution of gas hydrate mounds, Joetsu Basin, Eastern Margin of Japan Sea

松本 良 ^{1*}, 棚橋 学 ², 戸丸仁 ¹, 弘松峰男 ¹ Ryo Matsumoto ^{1*}, MANABU Tanahashi ², HITOSHI Tomau ¹, Mineo Hiromatsu ¹

2010 年 6 月の R/V Marion Dufresne 航海 MD179 では、強力なボックスコアラ CASO により、ハイドレートマウンド 上から塊状あるいは板状のガスハイドレートや炭酸塩ノジュールを含む長さ 2-10m の強く乱された堆積物コアが回収さ れた。このことから、マウンドがガスハイドレートを炭酸塩ノジュールの混合物からなることが確認できた。超長尺の ピストンコアラ CALYPSO はハイドレートと炭酸塩の混合帯を貫ぬくことができず、パイプはしばしばまがったり折れ たりした。しかし、マウンドからはなれたメタンフラックスの低い場所では最大 40m のコアを回収するほど強力であっ た。標準的な層序は、(I) 厚さ 5-10 m の生物擾乱層、(II) 全体の厚さ 30-35m で暗灰色の葉理層、生物擾乱層、まれに土 石流堆積物の互層、(III) 厚さ 5m の塊状層である。I/II, II/III のユニット境界の年代を炭素 14 と火山灰層序の方法で求め ると、それぞれ2万年と10万年であった。暗灰色葉理ユニットは、最終氷期最寒期(LGM)や亜間氷期の停滞的な底層水 下で形成したと考えられる。同年8月、上越ガスハイドレートフィールドではAUV-「うらしま」と「Tuna-Sand」によ り超高分解能の地形および海底下構造が明らかになった。MBES(マルチナロー)はハイドレートマウンドに2つのタイ プがあることを明らかにした。一つは、スムースな斜面に覆われたお椀を伏せたような形のマウンド、もう一つは、強 いバックスキャッターを示すごつごつしたラフな海底面とクレーター状の凹みや外輪山で特徴づけられる。SBP(サブボ トム)は海底から30-50mまでの層序を非常に鮮明に示し、その層序はCALYPSOが回収したコアの層序と矛盾しない。 ハイドレートマウンドの SBP は、コラム状の音響的透明層を明らかにした。これはハイドレートマウンド中にフリーガ スが存在することを示唆する。音響的に透明なコラムは堆積相境界 I/II あるいは II/III 付近でストップし、それぞれのコ ラムの最上部はかたいキャップをもち、いくつかは海底から出現し明瞭なマウンドを作る。以上の観察と考察から以下の ようなシナリオが描ける。始めに、深部に由来する熱分解ガスが上昇し海底下 120m レベルの BGHS 深度付近に深部ガ スハイドレートを集積する。ガスハイドレートの形成にはガスと水が必要である。調査海域の堆積物はすぐに水が欠乏 してしまい多量の過剰ガスが発生する。過剰なフリーガスもやがて海底から浸透してきた水と反応して浅層ガスハイド レートが完成する。メタンはさらに間隙水中の硫酸と反応してアルカリ度を上げ、結果、炭酸塩の集中的生産が必要とな るだろう。このようにして形成されたハイドレート+炭酸塩複合帯が徐々に上昇し、ついに海底に出現。海底へ露出す るとただちに溶解を始め、また浮力によって上層することも考えなくてはならない。本研究の中で R/V Marion Dufresne 航海に関わる部分は国のメタンハイドレートプロジェクト MH21 の一部として実施された。記して謝意を表する。

キーワード: ガスハイドレート, 日本海東縁, マリオンドフレーヌ, AUV うらしま Keywords: gas hydrate, Eastern margin of Japan Sea, R/V Marion Dufresne, AUV Urashima

¹ 東京大学地球惑星科学専攻. 2 産総研

¹Dept of Earth & Planet Sci Univ of Tokyo, ²AIST

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS027-04 会場:201A 時間:5月22日15:00-15:15

日本海,上越沖MD10-3312コアに記録された最終氷期以降の環境変動 Environment changes since the Last Glacial time deduced from MD10-3312 core off Joetsu, Japan Sea

公文 富士夫 1* , 栗山 学人 2 , 松本 良 3 Fujio Kumon 1* , Manato Kuriyama 2 , Ryo Matsumoto 3

1 信州大学理学部、2 信州大学理学部、3 東京大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻

2010年6月に日本海で実施された MD179 航海よって,上越沖の小さなリッジ(水深 1026 m)で採取された MD10-3312 コアは,近隣のメタン・ガスハイドレートの活動が活発な場の対照となる非活動域の環境変動を解明する目的のサイトで採取されたものである.本研究の目標は,1cm ごとの短い間隔(高時間分解能)で,有機炭素量(TOC)・全窒素量(TN)を測定し,日本海における過去の生物生産性およびそれを支配した気候・環境要因とその変動史を解明することである.コア試料は全長 31.14 mで,挟在する指標テフラの年代から求められた堆積速度(25cm / 1000 年)を用いて深度を年代に変換した.最下部は約 12.5 万年前に達するが,現時点では 7.6 万年前から現在までの TOC・TN 含有量の経年的変動を 1 試料おき(80 年ごと)に明らかにすることができている.分析結果を TOC 含有量(率)で代表させて述べると,次のようになる.TOC は全体としては 0.6 %程度から 2 %程度の範囲で準周期的に変動している.7.6 \sim 6.9 万年前の 1

 ~ 2 %の範囲で大きな変動を示す時期,6.9 ~ 5.9 万年前および 2.9 ~ 1.4 万年前の 1 %以下の低い値で推移する時期,5.9 ~ 2.9 万年前の 1.0 ~ 1.6 %の範囲で周期的に変動を繰り返す時期,1.4 ~ 1.0 万年前の急激な増加期,1 万年前以降の 1.6 ~ 2.0 %の範囲で緩やかに変動する時期が区別できる.

TOC の経年変動記録は,グリ・ンランド氷床の酸素同位体比変動記録とよく一致する.数万年の長周期の変動のみならず,数百年~数千年周期の D-O サイクルのオーダーでも対応関係が認められる.MD10-3312 コアの年代精度はまだ十分に高いとは言えないが,ほぼ年代的な対応関係があるのみならず,例えば GIS 12 や 14 に見られる左下がりの特徴にいたるまで,細部まで良く似ていることが注目される.また,ヤンガードリアスの寒冷期も,TOC 増加期の途中に見られる約 1.2 万年前の小さな減少期として認定できる.これらの事実は,日本海における TOC 変動(生物生産性の増減)が,北大西洋域の気温変動と同調して,周北極圏の大気循環に支配された気温の変動に大きく影響されたことを示唆している.

また,日本海堆積物は明暗の縞を繰り返すことで特徴づけられるが(Tada et al., 1999),暗色層には 2 つのタイプが区別された.おもに最寒冷期(MIS 2)に発達する TOC 含有量の少ない暗色層と,冷涼期(MIS $3^{\sim}5$ など)に見られる TOC 含有量の多い暗色層とである.暗色層には薄層理を顕著に示すものとそうでないものもあり,海水準変動に結びついて環境の枠組みが大きく変わることに対応して「暗色層」を形成するメカニズムが異なっていた可能性を示唆する.なお,MD179 航海はプロジェクト MH21 の支援をうけて実施された.

キーワード: 環境変動, 日本海, MD10-3312 コア, 全有機炭素量, MH21, ガスハイドレート Keywords: Environment change, Japan Sea, MD10-3312 core, total oragnic carbon, MH21, gas hydrate

¹Faculty of Science, Shinshu University, ²Faculty of Science, Shinshu University, ³Earth and Planetary Sci., Tokyo Univ.

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS027-05 会場:201A

時間:5月22日15:15-15:30

MD 179 航海により採取された長尺コアの地球化学的研究 Geochemical Investigation of long core collected by MD179 Cruise

荻原 成騎 ^{1*}, 松本良 ¹ Shigenori Ogihara ^{1*}, Ryo Matsumoto ¹

1 東大地球惑星

2010 年 6 月に日本海にて行なわれた MD179 航海にて採取した二本の長尺コア (3304 及び 3312) について、堆積物中の全硫黄量、硫黄同位体組成、遊離硫黄 (S_[8])、間隙水中の硫酸イオンの硫黄同位体組成、及びバイオカーカー分析などの結果をもとに、堆積環境の変遷について議論する。

(1)遊離硫黄 S8 は、凍結乾燥した堆積物試料から溶媒にて抽出後、濃縮、STD とともに GC/MS に導入した。遊離硫 黄は、イオン化時に一般の有機物と同様に開裂を生じる。開裂しなかった親イオンを含め、7 つのイオンを測定し、STD と比較することによって、遊離硫黄量を定量した。この手法では数 ppm から数千 ppm までの遊離硫黄量を定量できる。内部標準の添加によって、希釈の誤差が生じない手法であり、精度を落とさずに広いダイナミックレンジを持つのが特徴である。

3304 堆積物試料における遊離硫黄量の深度分布の分析結果から、SMI 以深においても、遊離硫黄が存在することが明らかになった。SMI 以深に硫酸イオンが存在しないと考えた場合には、硫酸還元菌(SRB)が遊離硫黄を用いて活動している可能性がある。即ち、SMI 以深においても、SRB がメタン酸化古細菌 (AN M E) と共生して、嫌気的メタン酸化を行なっている可能性がある。そもそも遊離硫黄の起源については諸説あるが、高校化学で教えているような単純な反応が間隙水中で生じていると考えると分かりやすい。 $2HS_{-}[2] + SO_{-}[2] = 3S + 2H_{-}[2]O = SMI 以深において、SRB が遊離硫黄を消費していると考えると、遊離硫黄の深度分布(深度とともに減少)は旨く説明できる。$

(2) 硫黄同位体の迅速分析装置を立ち上げ、MD179 試料について分析を行なった。これは、試料を Flash-EA (ThermoFinnigan 社製)にて亜硫酸ガスとし、Delta-pulas 質量計にて、同位体測定する装置である。標準試料(バライト)の分析では sigma = 0.2 ‰以下であった。

この手法で必要な硫黄は S として 0.05 mg であり、これは海水 1 ml 以下に相当する。そこで、3304、3312 の間隙水について、硫酸イオンの硫黄同位体分析を行なった。間隙水 8 から 10 ml を円沈管に取り、5 % BaCl2 溶液 1 ml を添加、一晩熟成させた後、蒸発乾固、蒸留水にて 2 度洗浄(塩抜き)した後、蒸発乾固した。

この試料を今回立ち上げたシステムで分析した結果 (3312) を、硫酸イオン濃度と比較した。ここでは表層から SMI に向かって流砂イオンの減少が綺麗に分析された。硫黄同位体組成は、表層の 15 %程度から、深度 200 cm における 30 %まで、200 cm で 15 %増加していることが示された。今後、各深度における堆積物中の硫化鉄硫黄同位体組成を分析/比較することで、各深度で行なわれている SRB の活動と SMI で行なわれている嫌気的メタン酸化を定量的に評価できる可能性がある。

(3) バイオマーカー分析: 凍結乾燥した試料から溶媒 (DCM:MeOH/93:7) にて抽出、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分画後、炭化水素画分について GC/MS 分析を行なった。本報告では、代表的な酸化還元指標である Pristane/Phytane 比 (Pr/Ph) と嫌気的メタン酸化の指標である Pentamethylicosane(PMI; ANME 起源) の深度分布を議論する。 Pr/Ph 比は、3 以上が酸化的、0.6 以下が強い還元環境を示す。3312 においては、表層 (100cm 以浅)と TL-1 の上部がPr/Ph 比 3 を超えた値を示した。分析からは TL-1 の一部が酸化的環境で推積した可能性を示した。この結果は TL-1 の

Pr/Ph 比 3 を超えた値を示した。分析からは TL-1 の一部が酸化的環境で堆積した可能性を示した。この結果は TL-1 の成因を議論するうえで非常に重要な情報であり、Homohopane Index など他の酸化還元指標についても確認を行なう必要がある。PMI 値については、TL-1 で立ち上がりが認められた。PMI を嫌気的メタン酸化の指標として用いた場合、現在の SMI 深度(4 mちょい下)から推定される嫌気的メタン酸化活動とは非整合的結果となった。

発表では、他のバクテリア、アーキア指標と比較するとともに、個別炭素同位体組成の分析結果を加えて議論する。

キーワード: 黒色頁岩, バイオマーカー, 硫黄同位体, 遊離硫黄 Keywords: black shale, biomarker, sulfur isotope, elemental sulfur

¹Earth & Planetary Sci., Univ. of Tokyo

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS027-06 会場:201A

時間:5月22日15:30-15:45

日本海東縁域より得られた海底表層土の土質特性 Soil properties of sea-bottom sediments in the Eastern Margin of Japan Sea

片岡 沙都紀 1* , 山下 1* 聪 2 , 川口 貴之 1 , 松本 良 3 Satsuki Kataoka 1* , Satoshi Yamashita 2 , Takayuki Kawaguchi 1 , Ryo Matsumoto 3

1 函館工業高等専門学校, 2 北見工業大学, 3 東京大学

ガスハイドレートは次世代のエネルギー資源として注目されている一方で,主成分であるメタンガスは二酸化炭素の約20倍もの温室効果をもつガスであるため,海底表層に分布するガスハイドレート(表層型ガスハイドレート)の地球温暖化に伴う海水温の上昇による解離やエネルギー資源としての採取時の遺漏などによって,メタンガスが海水中さらには大気中に放出され,更なる地球温暖化と,それに伴う海水レベルの上昇や気候の不安定化などを引き起こす可能性がある。加えて,ガスハイドレート賦存域はプレートの境界付近に多く分布しているため,地震活動による海底地すべりなどによって,ハイドレート賦存地盤が崩壊し,海底表層のガスハイドレートが解離することも考えられる。このように,表層型ガスハイドレート賦存地盤は環境への影響が懸念されているが,表層型ガスハイドレート含有域における調査は非常に少ない。そこで本研究では日本海東縁域に着目し,海底堆積土の各種物理,力学試験を行い,ガスハイドレートの有無による堆積土の物理的性質や力学的特性の共通点や相違点を明らかにした。さらに,ガスハイドレート賦存地盤より採取した堆積土試料の乱れに伴う力学特性の変化を明らかにした。

試験結果から,ガスハイドレートを含有している地盤より採取した堆積土では,ガスハイドレートが存在していない 地盤の試料に比べて強度が堆積深度に依存せず低い値を示した。この原因として,海底下下部からのガスや水の湧出に よる地盤の撹乱と,試料採取時の応力解放が関係しているものと考えられた。

なお,本研究はメタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム(MH21)の一環として実施されたものである。

キーワード: 海底堆積土, 力学的性質, ガスハイドレート

Keywords: Sea-bottom sediment, mechanical properties, gas hydrate

¹Hakodate National College of Technology, ²Kitami Institute of Technology, ³University of Tokyo

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS027-07 会場:201A

時間:5月22日15:45-16:00

深海 1000m における TDR 法を用いたガスハイドレート含有堆積物中のガス量の見積り

Estimate gas mass in sea floor with gas hydrate by Time Domain Reflectometry(TDR) method

落合 博之 ^{1*}, 登尾 浩助 ¹, 松本 良 ², 町山 栄章 ³ Hiroyuki Ochiai ^{1*}, Noborio Kosuke ¹, Matsumoto Ryo ², Machiyama Hideaki ³

1 明治大学, 2 東京大学, 3 海洋研究開発機構

As for the carbon dioxide generated from the natural gas, 20-30% of the carbon dioxide generated from coal and the oil that burns to obtain the same calorie is also few, and the carbon dioxide reduction is expected. The gas hydrate is an ice solid material that consists of the natural gas (methane) and the water molecule. It is paid attention as new natural gas resources in recent years. In many cases, it is thought that the deposit consists of the deposit particle and interstitial water. However, the methane flux from the depth that by the way of the gas chimney and the fracture is large, and there is a possibility including a free gas in the deposit that accumulates the gas hydrate in the superficial deposit though the marine sediment. As for Matsumoto and others (2009), it thought the cause to be free gas distribution that existed in the deposit by finding P wave propagation speed of 100m under bottom of the sea to be an abnormally small (1.0-1.3km/sec) from depth of the time of gas hydrate BSR and the heat flow of the sea area. The existence of a free gas in the deposit leads to understanding the mechanism of the gas hydrate accumulation in the superficial deposit. However, it is difficult to estimate the amount of the gas only from the velocity anomaly accurately because it is thought that there is no linear relationship between the speed and the amount of the gas, and the speed decreases remarkably by very small amount gas. Then, it was tried to apply TDR (Time Domain Reflectometry) method, which is used by measuring the water content of the farmland, to estimate the amount of the gas in the present study. In the experiment, the estimate of the amount of the gas in the bottom of the sea deposit is done by using the Time Domain Reflectometry (TDR) method. The TDR method presumes the dielectric constant of the soil by using the wave velocity of the electromagnetic radiation, and obtains the soil water content(=liquid phase rate) there. The dielectric constant is different in each material, about water is 80 and the soil are 3-9 and air is 1, and ice is 4.2. The sediment core of a constant amount is taken from bottom of the sea, the dry density and the particle density of the soil are measured in a laboratory. Then the amount of solid phase rate is estimated. The liquid phase rate can be estimated according to the value of the dielectric constant by the TDR method measured at the bottom of the sea. The volume of the gas can be requested from these measurements by the calculation. The TDR probe is used 2 stainless rods of 300mm long, 10mm across, and 100 mm apart. The measurement of the dielectric constant by the TDR method attenuates in the probe terminal reflection strength of the electromagnetic radiation, and becomes impossible to measure in measuring the solution that the electrical conductivity is very high like seawater it. For this case, the measurement of the dielectric constant by the TDR method becomes impossible. Then, the rod was covered with the heat-shrinkable tubing and the electromagnetic radiation was prevented being attenuated in the TDR probe by film in the present study as shown by Moret-Fernandez (2007). As a result, it succeeded in the suppression of the attenuation of reflection strength of the electromagnetic radiation, and the measurement of the relative permittivity in seawater became possible.

キーワード: TDR 法, 比誘電率, 気相率, 乾燥密度, 土粒子密度

Keywords: Time Domain Reflectometry, dielectric constant, gas phase rate, bulk density, particle density

¹Meiji University, ²University of Tokyo, ³JAMSTEC

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS027-08 会場:201A

時間:5月22日16:00-16:15

日本海上越沖ガスハイドレート中の炭化水素ガス組成および同位体比 Molecular and isotopic compositions of gas hydrate-bound hydrocarbons retrieved from off Joetsu, Japan Sea

八久保 晶弘 1* , 戸丸 仁 2 , 松本 良 2 Akihiro Hachikubo 1* , Hitoshi Tomaru 2 , Ryo Matsumoto 2

1 北見工業大学, 2 東京大学

Gas hydrates are crystalline clathrate compounds composed of water and gas molecules that are stable at low temperature, high partial pressure of each gas component, and high gas concentration. Recently, natural gas hydrates were obtained at the Umitaka Spur and the Joetsu Knoll on the eastern margin of the Japan Sea (Matsumoto et al., 2009; Hiruta et al., 2009). We investigated the molecular and stable isotope compositions of hydrate-bound gas and dissolved gas in pore water in sediments of these areas. The purpose of this study is to clarify the gas origin and to understand the migration system of the shallow gas hydrate accumulation in this area. Hydrate-bearing sediment cores were retrieved during the cruise onboard R/V Marion Dufresne in June 2010. The Calypso piston coring system enabled us to take long sediment cores (up to 40m). Hydrate-bound hydrocarbons are primarily thermogenic at the Umitaka spur (C₁ delta ¹³C: -36 permil-VPDB, C₁ delta D: -165 permil-VSMOW), on the contrary, those at the Joetsu knoll (about 30m depth from the sea floor) partly contain microbial methane because 13C and deuterium are both depleted (C₁ delta ¹³C: -55 permil-VPDB, C₁ delta D: -194 permil-VSMOW) and close to the field of microbial methane via CO₂ reduction. Depth profiles of methane in sediment showed the minimum depth in delta ¹³C, corresponded to the SMI depth where hydrogen sulfide was concentrated. Methane concentration in sediment increased drastically beneath the depth of SMI. delta ¹³C of methane increased slightly along with depth, whereas delta D of methane decreased. Thermogenic ethane and propane are detected both in hydrate-bound gas and dissolved gas in pore water. Heavy propane (delta ¹³C: +5 permil-VPDB) indicated its microbial oxidation. The molecular composition of thermogenic ethane in hydrocarbons was relatively high at the gas hydrate sites, whereas microbial ethane is dominant in the peripheral area. High concentration of neopentane (2,2-dimethylpropane) was detected in the dissolved gas around the depths of gas hydrate at the both sites of Umitaka Spur and Joetsu Knoll. Since neopentane cannot be encaged to the crystallographic structure I of gas hydrate, it might be discharged from the hydrate crystal at the formation process and remained in the sediment.

This study was supported by the MH21 Research Consortium for Methane Hydrate Resources in Japan.

Hiruta, A., G.T. Snyder, H. Tomaru, R. Matsumoto (2009) Geochemical constraints for the formation and dissociation of gas hydrate in an area of high methane flux, eastern margin of the Japan Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **279**, 326-339, doi:10.1016/j.epsl. 2009.01.015.

Matsumoto, R., and 28 others (2009) Formation and collapse of gas hydrate deposits in high methane flux area of the Joetsu Basin, eastern margin of Japan Sea. *J. Geogr.*, **118**(1), 43-71.

キーワード: ガスハイドレート, 安定同位体, 日本海 Keywords: gas hydrate, stable isotope, Japan Sea

¹Kitami Institute of Technology, ²University of Tokyo

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS027-09 会場:201A

時間:5月22日16:30-16:45

サハリン沖 LV47 および LV50 海底表層ガスハイドレート含有コア間隙水中のイオンおよび元素濃度変化の挙動

Changes in concentrations of ions in pore waters of LV47 and LV50 subsurface sediment cores from offshore Sakhalin

南 尚嗣 1* , 八久保 晶弘 1 , 山下 聡 1 , 巽 和也 1 , 森脇 友裕 1 , 坂上 寛敏 1 , 高橋 信夫 1 , 庄子 仁 1 , ジン ヤン 2 , オブジロフ アナトリー 3

Hirotsugu Minami^{1*}, Akihiro Hachikubo¹, Satoshi Yamashita¹, Kazuya Tatsumi¹, Tomohiro Moriwaki¹, Hirotoshi Sakagami¹, Nobuo Takahashi¹, Hitoshi Shoji¹, Young, K. Jin², Anatoly Obzhirov³

The Sakhalin Slope Gas Hydrate Project is an international collaboration effort among scientists from Japan, Korea and Russia to investigate on natural gas hydrates accumulated on a continental slope offshore Sakhalin Island. From July to August of 2009 and June of 2010, field operations of SSGH-09 and SSGH-10 projects were conducted as the 47th and 50th cruises of R/V Akademic M.A. Lavrentyev. Gas hydrate-bearing and -free sediment cores were retrieved using steel gravity- and hydro- corers. The sediment pore water was obtained onboard by using a squeezer designed and constructed at Kitami Institute of Technology. The ionic compositions (chloride, sulfate, hydrogen carbonate, calcium etc.) in sediment pore- and seawater samples were compared to figure out the geochemical characteristics of the cores.

The concentration-depth profiles of sulfate in pore water samples have inverse correlations with those of methane in the pore water. The anaerobic bacterial oxidation of methane is responsible for the phenomena. The depths of sulfate-methane interface (SMI) are 0.4-0.8 mbsf for the gas hydrate-bearing LV47-24HC, LV50-29HC, LV50-31HC and LV50-33HC cores and 0.5-4.0 mbsf for the other gas hydrate-free (by visual observation) cores. The SMI is not observed for the reference LV47-33HC core.

Twenty cores showed the linear depth-profiles of the concentrations of sulfate in the pore waters until SMI whereas ten cores showed the concave up profiles for LV47 and LV50 cores. The possible increase of the methane flux might be thought to form the concave up profiles. The further investigations/discussions will be presented.

キーワード: ガスハイドレート, 間隙水, 化学分析, イオン, オホーツク海

Keywords: gas hydrate, pore water, chemical analysis, ions, Sea of Okhotsk

¹ 北見工大、2 韓国極地研究所、3 ロシア科学アカデミー太平洋海洋学研究所

¹Kitami Institute of Technology, ²Korea Polar Research Institute, ³V.I. Il'ichev Pac. Ocean. Inst. FEB RAS

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS027-10 会場:201A

時間:5月22日16:45-17:00

日本海東縁における間隙水の地化学分析から見る堆積物中での生物化学反応の変化 Pore water geochemistry associated with biogeochemical processes in shallow sediments in the Japan Sea

戸丸 仁 ^{1*}, 村松 康行 ², 安斎 博哉 ², Snyder Glen³, 八久保 晶弘 ⁴, 柳川 勝紀 ¹, 松本 良 ¹ Hitoshi Tomaru^{1*}, Yasuyuki Muramatsu², Hiroya Anzai², Glen Snyder³, Akihiro Hachikubo⁴, Katsunori Yanagawa¹, Ryo Matsumoto¹

 1 東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻, 2 学習院大学理学部化学科, 3 ライス大学地球科学科, 4 北見工業大学未利用エネルギー研究センター

Pore waters were collected from the shallow sediments along the eastern margin of the Japan Sea during the intensive piston coring expedition by R/V Marion Dufresne in 2010 (MD179 Japan Sea Gas Hydrates). Samples were collected from the high methane potential area off Joetsu, Niigata (Umitaka Spur and Joetsu Knoll region) where shallow-deep gas hydrate system has been developed, from the central Toyama Trough, west of Sado Island, from the ridge flank, southwest of the Henashi-zaki Peninsula, near the Tsugaru Strait, and from the west of Okushiri Island. Concentrations of alkalinity, H_2S , major anions and cations, and delta $^{13}C_{DIC}$ values were preliminary analyzed in order to assess the biogeochemical processes associated with shallow diagenesis of organic matter, i.e. solid organic matter in sediment and methane dissolved in pore water. Concentrations of dissolved sulfate, an important oxidant for organic matter oxidation near the seafloor, decrease linearly to $^{\circ}$ 0 mM in the upper 2 to 10 m below seafloor (mbsf) at all sites, indicating upward methane flux is generally high in the entire research area including the sites away from gas venting/gas hydrate occurrences. Alkalinity is an indicative of products from organic matter oxidation, increasing rapidly downward to the SMI. H_2S is also produced during organic matter oxidation, increasing up to 5 mM near the SMI. Concentrations of Ca and Mg simultaneously decrease with depth due to carbonate precipitation that is encouraged by alkalinity increase. delta $^{13}C_{DIC}$ values show negative peaks of 0 to -20 per-mil around the SMI, ^{13}C -depleted methane from deep sediments is responsible mainly for organic matter oxidation at the SMI.

There are two modes of organic matter oxidation (sulfate reduction) between the seafloor and SMI; ordinary oxidation of sedimentary organic matter and anaerobic oxidation of methane. Because 1 mole sulfate reduction results in 2 moles alkalinity increase in the former state and results in 1 mole increase in the latter state, gradient of sulfate reduction vs. alkalinity increase that is compensated with Ca and Mg changes can point to the mode of organic matter oxidation. Our results indicate that the ordinary oxidation of sedimentary organic matter is dominant just below the seafloor (DeltaSO₄<~10 mM), and the anaerobic oxidation of methane thereafter. Degradation of organic matter in the shallow sediments is a result of combined biogeochemical processes and plays an important role in shallow carbon cycle system in marine environments.

This research is supported by MH21 Research Consortium JAPAN.

キーワード: 間隙水, ガスハイドレート, 日本海 Keywords: pore water, gas hydrate, Japan Sea

¹University of Tokyo, ²Gakushuin University, ³Rice University, ⁴Kitami Institute of Technology

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS027-11 会場:201A

時間:5月22日17:00-17:15

硫酸塩ーメタン境界以深で起こる嫌気的メタン酸化反応の熱力学 Thermodynamic control on anaerobic oxidation of methane below the sulfate-methane interface

柳川 勝紀 ^{1*}, 戸丸 仁 ¹, 鈴木 庸平 ², 今野祐多 ², 八久保 晶弘 ³, 砂村 倫成 ¹, 松本 良 ¹ Katsunori Yanagawa^{1*}, Hitoshi Tomaru¹, Yohey Suzuki², Uta Konno², Akihiro Hachikubo³, Michinari Sunamura¹, Ryo Matsumoto¹

 1 東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻, 2 産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門, 3 北見工業大学未利用エネルギー研究センター

海底下から供給されるメタンの 8 割以上は、微生物活動によって消費されている。その反応は嫌気的メタン酸化 (Anaerobic Oxidation of Methane, AOM) と呼ばれ、硫酸塩が酸化剤として、メタンが酸化されている ($CH_4+SO_4^{2-}HCO_3^-+HS^-+H_2O$)。 AOM は、単一の微生物により行われる反応ではなく、二種類の微生物による複合的な反応であり、嫌気的メタン酸化古細菌 (ANME) がメタンの酸化を担い、硫酸還元菌がメタン酸化の副産物を用いて硫酸還元を行っていると考えられている。すなわち、嫌気的メタン酸化は硫酸塩の存在する条件で進行すると考えられるが、嫌気的メタン酸化古細菌の主要な構成群である ANME-1 は硫酸塩-メタン境界深度 (Sulfate-Methane Interface, SMI) より下層において優占することが最近の研究で報告されている。本研究では、日本海上越沖のメタンハイドレート胚胎堆積物を対象に、微生物の分布と間隙水化学解析結果を比較し、両者の関係性から、未培養微生物である ANME の生理学的性質について熱力学的、反応速度論的考察を行った。ANME-1 の生息する SMI 以深の堆積物でも硫酸は存在し続けており、AOM は熱力学的にも反応速度論的にも好ましい環境であった。しかしながら、ANME-1 は硫酸還元菌との共生をせずに単独で存在していることが顕微鏡観察から明らかになり、メタン酸化と硫酸還元反応とのカップリングがないことが推測された。こうした条件下では、環境中の水素濃度を基に予測すると、硫酸還元非依存的嫌気的メタン酸化反応よりも水素と二酸化炭素からのメタン生成の方が熱力学的に有利であることが示唆された。

本研究は MH21 からの研究委託を受け実施された。

キーワード: 嫌気的メタン酸化古細菌 (ANME), 嫌気的メタン酸化 (AOM), ガスハイドレート, 日本海 Keywords: archaeal methanotroph (ANME), anaerobic oxidation of methane (AOM), gas hydrate, Japan Sea

¹Earth and Planetary Sci., Univ. of Tokyo, ²AIST, ³NER, Kitami Institute of Technology

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS027-12 会場:201A

時間:5月22日17:15-17:30

天然ガスハイドレートの分解水に含まれる微量揮発性有機化合物の分析 Analysis of volatile organic compounds in the dissociated water of gas hydrate recovered from Joetsu Basin

谷 篤史 ^{1*}, 山本 直弥 ¹, 樋口 拓弥 ¹, Hailong Lu², 八久保 晶弘 ³, 松本 良 ⁴ Atsushi Tani^{1*}, Naoya Yamamoto¹, Takuya Higuchi¹, Hailong Lu², Akihiro Hachikubo³, Ryo Matsumoto⁴

¹ 大阪大学 大学院理学研究科, ²National Research Council Canada, ³ 北見工業大学, ⁴ 東京大学 大学院理学系研究科 ¹Sci., Osaka Univ., ²National Research Council Canada, ³Kitami Inst. Tech., ⁴Sci., Univ. Tokyo

Radiation-induced radicals and further radical reactions in gas hydrate were investigated by electron spin resonance (ESR) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Although methyl radical is the most stable radical in methane hydrate, it cannot survive in the pressure and temperature condition of natural gas hydrate occurrence. Recently our studies revealed that methanol and formaldehyde were formed in methane hydrate by gamma-ray irradiation (Tani et al., 2008; Tani et al., 2010). Therefore, we conjecture that these compounds might be also formed by natural radiation and have been accumulated in natural gas hydrate after formation of gas hydrate. To test this hypothesis, we analysed volatile organic compounds (VOCs) in the dissociated water of natural gas hydrates.

Investigation of gas hydrate was carried out at Umitaka Spur and Joetsu Knoll, in Joetsu Basin, eastern margin of the Sea of Japan during MD179 cruise in 2010. Gas hydrate samples were recovered from 4 sites and kept at 77 K in liquid nitrogen. We selected one massive gas hydrate sample for this study to avoid contamination of pore water. After the sample broken, several pieces of gas hydrate were picked up and dissociated in a glass vial. The headspace gas from the dissociated water was analyzed by GC-MS. Both methanol and ethanol were detected. The successful detection of methanol from natural gas hydrate might be a positive signal for the determination of the age of hydrate formation.

This research is supported by MH21 Research Consortium JAPAN.

キーワード: ガスハイドレート, 上越海盆, 揮発性有機化合物, メタノール, 自然放射線, 生成年代 Keywords: gas hydrate, Joetsu Basin, volatile organic compounds, methanol, natural radiation, formation age

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS027-13 会場:201A

時間:5月22日17:30-17:45

海底堆積物の間隙水に含まれる微量揮発性有機化合物の分析 Analysis of volatile organic compounds in the pore water from Joetsu Basin, eastern margin of the Sea of Japan

山本 直弥 ^{1*}, 樋口 拓弥 ¹, 谷 篤史 ¹, 柳川 勝紀 ², 戸丸 仁 ², 村松 康行 ³, 松本 良 ² Naoya Yamamoto ^{1*}, Takuya Higuchi ¹, Atsushi Tani ¹, Katsunori Yanagawa ², Hitoshi Tomaru ², Yasuyuki Muramatsu ³, Ryo Matsumoto ²

¹ 大阪大学 大学院理学研究科, ² 東京大学 大学院理学系研究科, ³ 学習院大学 理学部 ¹Sci., Osaka Univ., ²Sci., Univ. Tokyo, ³Sci., Gakushuin Univ.

天然ガスハイドレートは、水分子が水素結合によって天然ガスを包接した物質である。主成分がメタンであるため、メタンハイドレートとも言われる。日本近海の海底下にも存在していることが確認されており、天然資源としての活用に期待が集まっているが、天然ガスハイドレートがいつ生成・分解されるのかといった生成史に関する研究は少ない。我々は、天然ガスハイドレートが海底堆積物とともに存在していることに着目し、堆積物に含まれる放射性同位体からの自然放射線により何らかの反応が起こっているのではないかと考え、研究を進めてきた。Tani et al.(2008) や谷ら (2010) は、放射線を受けたメタンハイドレートにおいて、メタノールとホルムアルデヒドが主に生成することを明らかにした。こうして生成される有機化合物は年代とともに蓄積されていくと予想され、その定量評価が天然ガスハイドレートの生成年代推定の1つの指標になりうると考えている。年代を推定する際、天然ガスハイドレート生成時に環境から取り込まれる初期量もあわせて評価する必要がある。しかし、海底堆積物の間隙水におけるメタノールやホルムアルデヒドの分布は明らかではない。本研究では、2010年に行われたMD179航海において得られた海底堆積物を試料とし、その間隙水試料に含まれるメタノールやホルムアルデヒドを計測、海底下の環境における分布を調べた。

上越沖の海鷹海脚や上越海丘において採取した堆積物コア試料から間隙水を搾り出し、バイアル瓶に 3-5 ml 封入した後、冷凍保存した。これらすべての作業は船上で行った。試料は冷凍状態のまま研究室に郵送し、分析直前に解凍した。メタノールおよびホルムアルデヒドの分析は、ヘッドスペースガスをガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)により分析することで行った。ホルムアルデヒドはヘンリー定数が大きく(Sander, 1999)、通常のヘッドスペース法では分析が難しいため、誘導剤であるペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン(PFBOA)塩酸塩溶液を添加し、Kobayashi et al.(1980)の計測法を参考に、分析を行った。メタノールとホルムアルデヒドの各ピーク強度を積分し、検量線と比較することで、間隙水中に含まれる濃度を評価した。

予察的な結果では、メタノールは海底面直下で $1-2~\mu$ M、海底面から 30~m では $10-20~\mu$ M の濃度となった。一方、ホルムアルデヒドは海底面直下で $0.5-1~\mu$ M、海底面から 30~m で $1-2~\mu$ M の濃度となった。メタノール、ホルムアルデヒドともに海底面より深くなると濃度が増加すること、その増加量はメタノールでは約 10~e に、ホルムアルデヒドでは約 2~e 倍と大きく異なることが示された。この結果から、天然ガスハイドレートが生成した深度により、ハイドレートに含まれるメタノールやホルムアルデヒドの初期量に差が出ると予想される。ハイドレート生成時に間隙水からハイドレートに取り込まれるメタノールやホルムアルデヒドの量を評価するためには、これらの分配係数が必要となる。今後、分配係数を求め、天然ガスハイドレート生成時に含まれるメタノールやホルムアルデヒドの初期量を評価することで、生成年代の推定につなげていきたいと考えている。

なお、本研究は MH21 のサポートにより実施された。

キーワード: 間隙水, ガスハイドレート, 上越海盆, ガスクロマトグラフ質量分析, 揮発性有機化合物 Keywords: pore water, gas hydrate, Joetsu Basin, GC-MS, volatile organic compounds

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS027-14 会場:201A

時間:5月22日17:45-18:00

放射線を受けたCO₂ ハイドレートにおけるラジカルの反応温度によって変化する生成物

Radiation-induced radical reactions at different temperatures in CO₂ hydrate

大島 基 ^{1*}, 谷篤史 ¹, 北野勝久 ², 菅原武 ³, 大垣一成 ³ Motoi Oshima ^{1*}, Atsushi Tani ¹, Katsuhisa Kitano ², Takeshi Sugahara ³, Kazunari Ohgaki ³

1大阪大学大学院理学研究科,2大阪大学大学院工学研究科,3大阪大学大学院基礎工学研究科

 CO_2 hydrate is one of clathrate hydrates, which is composed of water molecules encaging CO_2 molecules, and stable at atmospheric pressure below 220 K. It has been suggested that CO_2 hydrate exists in Okinawa Trough (Konno et al., 2006) and Martian surface (Max and Stephen, 2001). Natural CO_2 hydrate will have been constantly irradiated by natural radiation from sediments, and radicals will have been induced by the radiation and reacted in CO_2 hydrate.

In the case of CH₄ hydrate, methyl radicals are mainly formed by gamma-rays at 77 K (Takeya et al., 2004). Since they are not stable over 200 K, no radicals remain and radical reactions occur in CH₄ hydrate. Methanol, formaldehyde, and ethane are main products in these reactions (Ishikawa et al., 2007; Tani et al., 2010). In the case of CO₂ hydrate, HOCO radicals were observed after gamma-ray irradiation at 77 K and decayed over 130 K. Analysis of the dissociated water by ion chromatography showed that a little amount of formic acid was formed (Tani et al., 2008). These results suggest that main radical reaction may change if gas hydrate is irradiated at different temperatures because radiation-induced radicals become stable below a certain temperature.

In this study, we investigated the compounds formed by radical reactions in CO_2 hydrate after gamma-irradiation at 77, 195, and 273 K. The thermal stabilities of the induced-radicals have been investigated by electron spin resonance (ESR). The dissociated water of irradiated CO_2 hydrate has been measured by ion chromatography. HOCO radicals and H atom are observed at 120 K in irradiated CO_2 hydrate. HOCO radicals disappeared within 20 min at 195 K, though 80% of HOCO radicals remained after 6 hours at 120 K. H atoms were not observed at 130 K. As well as formic acid, oxalic acid has been newly observed in the dissociation water. The amounts of formic acid and oxalic acid were changed by temperature history of radical. Especially, the amount of oxalic acid increased with temperature. They may be partially caused by the decay processes of the radicals in CO_2 hydrate.

キーワード: CO₂ ハイドレート, ラジカル, カルボン酸, 放射線, 電子スピン共鳴法 (ESR), イオンクロマトグラフ Keywords: CO₂ hydrate, Radicals, Carboxylic acid, Radiation, Electron spin resonance (ESR), Ion chromatography

¹Science, Osaka Univ., ²Engineering, Osaka Univ., ³Engineering Science, Osaka Univ.

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS027-15 会場:201A

時間:5月22日18:00-18:15

海底メタンハイドレートのパターン形成 Pattern formation of methane hydrates in oceanic sediments

村岡 道弘 ^{1*}, 長島 和茂 ¹ Michihiro Muraoka ^{1*}, Kazushige Nagashima ¹

1 明治大学大学院理工学研究科

【目的】

海底堆積物中に大量に存在するメタンハイドレートは、巨大な温暖化ガス源として気候変動との関連が注目されている。メタンハイドレートの生成と融解には、メタンの取り込みと放出を伴うため、成長ダイナミクスの理解が極めて重要である。メタンハイドレートは、堆積物中に様々な形状で析出していることが知られている。Maloneら(1985)は、ハイドレートの形状を層状、粒状、樹枝状、塊状の4つに分類した[1]。これらの形状の形成機構に関しては諸説存在するが、推測の域を脱しておらず、未だに確定的な結論は得られていないのが現状である。本研究は、堆積物モデル中における THF(テトラヒドロフラン)ハイドレートの成長実験を行い、全てのパターンを再現し、成長条件とハイドレートの形状の関係を表すダイアグラムを完成させることを目的とする。さらに既存の氷の霜柱の形態形成理論との比較により解析を行い、多様なメタンハイドレートパターンの生成機構を解明する。

【実験】堆積物モデルは、粒径 $2~\mu$ m $extbf{L}$ $50~\mu$ m のガラスビーズの混合物とした。ここで、 $extbf{W}_2$ ($2~\mu$ m のビーズの重量): $extbf{W}_{50}$ ($extbf{S}0~\mu$ m のビーズの重量) を変数として、これに化学量論組成の THF 水溶液を混合したものをサンプル溶液とした。ガラスビーズと THF 水溶液は重量比 $extbf{1}:1$ (含水比 $extbf{1}00$) で混合した。本実験では、一定の温度勾配下で結晶の成長速度 $extbf{V}$ を任意に制御できる一方向凝固装置を用いた。以上により、成長速度 $extbf{V}$ と混合比 $extbf{W}_2$: $extbf{W}_{50}$ を $extbf{2}$ 変数としてハイドレートの生成実験を行い、生成条件とパターンの関係を表すダイアグラムを作成する。

【結果・考察】成長速度Vと混合比 W_2 : W_{50} に対するパターン変化を示すダイアグラムが得たれた。V一定下では、 W_2 : W_{50} =10:0 ($2~\mu$ m の粒子のみ) のとき、平坦な成長界面がビーズを排除することでピュアなハイドレートの結晶がガラスビーズ中に多層配列する [2]。50 μ m の粒子の割合を大きくすると、層構造が崩れ、塊状、粒状へと変化した。最終的に、50 μ m 粒子のみの場合には、霜柱状の結晶は見られず、粒子間隙で結晶化(空隙状)した。次に、 W_2 : W_{50} = 5:5 の一定下で成長速度Vを変化させた。この結果、成長速度が小さい場合には層状であり、Vの増大とともに、上記の W_{50} の割合の増大と同じ傾向でパターンは変化した。また、 $V=8~\mu$ m/s , W_2 : W_{50} = 3:7 の条件下では、樹枝状のパターンを得た。以上により、Malone らが分類した 4 つのパターンを全て再現し、その分類にあてはまらない針状のパターンを得ることにも成功した。また、生成したパターンを分類することで形のダイアグラムを完成させた。さらに多様な形状の生成過程の定性的な説明モデルを作成するという重要な成果を示した。

- [1] R.D. Malone, Gas Hydrate Topical Report, DOE/METC/SP-218, U.S. Department of Energy, April 1985.
- [2] Nagashima et al., J. Phys. Chem. B112 (2008), pp. 9876?9882.

キーワード: メタンハイドレート, テトラヒドロフラン, パターン形成, 凍上現象

Keywords: Methane hydrates, Tetrahydrofuran, Pattern formation, Frost heave

¹Meiji Univ.