

## 表層型ガスハイドレートの産状と起源 Occurrence and origin of shallow gas hydrates

松本 良<sup>1\*</sup>

MATSUMOTO, Ryo<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 東京大学地球惑星科学専攻

<sup>1</sup>Dept of Earth & Planet Sci Univ of Tokyo

1995年に国際深海掘削計画 ODP Leg164 が西大西洋のブレークリッジで最初のガスハイドレート掘削をし、震探プロフィール上の特異な反射面 BSR の発達はフリーガスの存在に強く依存しており、必ずしもガスハイドレート集積を意味しないことを明らかにしてから 16 年、海洋のガスハイドレートに関する知識と理解は格段に深化してきた。当初、ガスハイドレートは海底下数百メートルの BSR に沿って深部に面的に広がるものである、との認識が定着しつつあったが、21 世紀に入ってから深海探査機による海底観察や高い密度のコアリング、高分解能の音響探査により、海底表層付近にガスハイドレート密集帯がチムニー状に発達することが明らかにされ、海洋のガスハイドレートには深層の堆積物孔隙間充填型と表層塊状集積型の 2 つのタイプがあることが分かった。一方、国のガスハイドレート資源化プロジェクトがスタートし、オホーツク海や東部南海トラフで予備調査を始めてからも 16 年たち、JOGMEC がリードする探査努力は現在南海トラフの深層型に集中している。ガスハイドレート探査は近隣諸国でも盛んになってきたが、そこでは深層型だけでなく表層塊状ハイドレートも探査対象となっている。本報告では、東大を中心とする学術研究グループが 2004 年からの調査で明らかにしてきた、日本海の表層型ガスハイドレートにターゲットを絞り、その産状と形成過程、とりわけ、泥質マトリックス中の密集帯成立過程につき、地質背景と物理化学的検証から得られる制約について考察したい。

キーワード: ガスハイドレート, ガスチムニー, ハイドレートマウンド

Keywords: gas hydrate, gas chimney, hydrate mound

## 時間領域反射法 (TDR法) を用いた深海堆積物中のガス量測定 In situ measurement of the amount of free gas of deep sea sediments by Time Domain Reflectometry (TDR) method

落合 博之<sup>1\*</sup>, 松本 良<sup>1</sup>, 弘松 峰男<sup>1</sup>, 戸丸 仁<sup>1</sup>

OCHIAI, Hiroyuki<sup>1\*</sup>, MATSUMOTO, Ryo<sup>1</sup>, HIROMATSU, Mineo<sup>1</sup>, TOMARU, Hitoshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

<sup>1</sup> Department of Earth and Planetary Science, University of Tokyo

In situ measurement of the amount of free gas of deep sea sediments by Time Domain Reflectometry (TDR) method

The amount of free gas in deep sea sediments is a critical factor for the stability of gas hydrate, however, it is not easy to obtain reliable free gas amount by conventional core sampling methods. In this study, we try to measure the in situ free gas amount of gas hydrate bearing Japan Sea sediments by introducing the Time Domain Reflectometry (TDR) method with an intention to estimate the behavior of methane in deep sea sediments. TDR method has been widely used to estimate the water content of soils in the field of agriculture science.

The TDR sensor is set at the bottom of piston corer and data-logger and battery are stored in a pressure vessel within the weight at the top of the system. The volume of gas has been estimated from observed change in the dielectric constant. The dielectric constant is different in each material, about water is 80 and the soil are 3-9, and air is 1. Moreover, ice is 4.2. The sediment core of a constant amount was taken from bottom of the sea by piston core samplings, and the dry density and the particle density of the soil are measured in a laboratory. Then the amount of solid phase ratios is estimated. Thus 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 dielectric constant ( $\epsilon$ ) of the sediments was different according to the measurement point. The dielectric constant measure by the TDR method was applied to proofreading type  $V_w = 3.71E06 * \epsilon^3 - 3.60E-04 * \epsilon^2 + 1.86E-02 * \epsilon - 5.61E-02$  provided by the laboratory experiment, and liquid phase ratio ( $m^3 m^{-3}$ ) was obtained. On the other hand the solid phase ratio ( $m^3 m^{-3}$ ) of the sediments was directly obtained from the core samples. These results were brought together by each measurement point, and gas phase ratio ( $m^3 m^{-3}$ ) was obtained from calculating formula. It is remarkable that the gas phase ratio of gas hydrate bearing sediments showed significant changed by approximately 5 % from sea bottom to sea surface during the experiment, suggesting dissociation of gas hydrate and degassing of dissolved methane due to depressurization during core recovery.

キーワード: TDR, ガス量測定, 日本海, ガスハイドレート, 海洋探査手法

Keywords: TDR, measurement of free gas amount, Japan Sea, gas hydrate, method of marine survey

## 佐渡南西沖上越海盆西部の温度構造

### Thermal structure in the western Joetsu Basin, offshore Sado Island, Japan

後藤 秀作<sup>1\*</sup>, 森田 澄人<sup>1</sup>, 棚橋 学<sup>1</sup>, 金松 敏也<sup>2</sup>, 八久保 晶弘<sup>3</sup>, 片岡 沙都紀<sup>4</sup>, 町山 栄章<sup>2</sup>, 木下 正高<sup>2</sup>, 山野 誠<sup>5</sup>, 松林 修<sup>1</sup>, 松本 良<sup>6</sup>

GOTO, Shusaku<sup>1\*</sup>, MORITA, Sumito<sup>1</sup>, TANAHASHI, Manabu<sup>1</sup>, KANAMATSU, Toshiya<sup>2</sup>, HACHIKUBO, Akihiro<sup>3</sup>, KATAOKA, Satsuki<sup>4</sup>, MACHIYAMA, Hideaki<sup>2</sup>, KINOSHITA, Masataka<sup>2</sup>, YAMANO, Makoto<sup>5</sup>, MATSUBAYASHI, Osamu<sup>1</sup>, MATSUMOTO, Ryo<sup>6</sup>

<sup>1</sup> 産業技術総合研究所, <sup>2</sup> 海洋研究開発機構, <sup>3</sup> 北見工業大学, <sup>4</sup> 函館工業高等専門学校, <sup>5</sup> 東京大学地震研究所, <sup>6</sup> 東京大学大学院理学系研究科

<sup>1</sup>GSJ, AIST, <sup>2</sup>JAMSTEC, <sup>3</sup>Kitami Institute of Technology, <sup>4</sup>Hakodate National College of Technology, <sup>5</sup>ERI, Univ. Tokyo, <sup>6</sup>Earth and Planetary Sci., Univ. Tokyo

ガスハイドレートの安定領域は温度と圧力に依存するため、地下温度構造はガスハイドレートの形成やガスハイドレート安定領域の空間分布を研究する上で重要な情報を提供する。日本海東縁の上越海盆西部はガスハイドレート研究が精力的に行われている海域の1つである(松本ほか, 2009)。上越海盆西部のガスハイドレート集積メカニズムを解明するために必要な地下温度構造に関する情報を得ることを目的に、MD179 Japan Sea Gas Hydrates cruiseにおいて7地点で熱流量を計測した。計測した熱流量値の範囲は84-90 mW/m<sup>2</sup>で、これまでに上越海丘及び海鷹海脚周辺で計測された熱流量(平均98 mW/m<sup>2</sup>、町山ほか(2009))よりも少し小さい値となった。既存の反射法地震探査記録と孔井データを利用して地下の物性構造モデルを構築し、計測した熱流量を海底面での制約条件として二次元熱伝導温度構造モデリングを行った。計算の結果、モデル下面に88 mW/m<sup>2</sup>の熱流量を与えた温度構造モデルが海底面で計測された熱流量を最もよく説明した。この結果は、温度構造モデリングの範囲では熱の移動が熱伝導優先であること、この地域において地下深部から供給される熱流量は88 mW/m<sup>2</sup>であることを示唆している。

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)の一環として実施した。

#### 参考文献

町山栄章, 木下正高, 武内里香, 松本良, 山野誠, 濱元栄起, 弘松峰男, 佐藤幹夫, 小松原純子(2009), 日本海東縁, 上越海盆西部メタンハイドレート分布域の熱流量分布, 地学雑誌, 118, 986-1007.

松本良, 奥田義久, 蛭田明宏, 戸丸仁, 竹内瑛一, 山王梨紗, 鈴木麻希, 土永和博, 石田泰士, 石崎理, 武内里香, 小松原純子, Freire, A.F., 町山栄章, 青山千春, 上嶋正人, 弘松峰男, Synder, G., 沼波秀樹, 佐藤幹夫, 的場保望, 中川洋, 角和善隆, 荻原成騎, 柳川勝則, 砂村倫成, 後藤忠則, 廬海龍, 小林武志(2009), 日本海東縁, 上越海盆の高メタンフラックス域におけるメタンハイドレートの成長と崩壊, 地学雑誌, 118, 43-71.

キーワード: 温度構造, 熱流量, 上越海盆西部, ガスハイドレート, MH21

Keywords: thermal structure, heat flow, western Joetsu Basin, gas hydrate, MH21

## オホーツク海網走沖でのガスハイドレートを対象とした海洋調査 Marine surveys for gas-hydrate off Abashiri, the Sea of Okhotsk

山下 聡<sup>1\*</sup>, 松本 良<sup>2</sup>, 南 尚嗣<sup>1</sup>, 八久保 晶弘<sup>1</sup>, 弘松 峰男<sup>2</sup>, 戸丸 仁<sup>2</sup>, 奥田 義久<sup>3</sup>, 庄子 仁<sup>1</sup>, 高橋 信夫<sup>1</sup>  
YAMASHITA, Satoshi<sup>1\*</sup>, MATSUMOTO, Ryo<sup>2</sup>, MINAMI, Hirotsugu<sup>1</sup>, HACHIKUBO, Akihiro<sup>1</sup>, HIROMATSU, Mineo<sup>2</sup>,  
TOMARU, Hitoshi<sup>2</sup>, OKUDA, Yoshihisa<sup>3</sup>, Hitoshi Shoji<sup>1</sup>, TAKAHASHI, Nobuo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 北見工大, <sup>2</sup> 東大・理・地惑, <sup>3</sup> 産総研

<sup>1</sup> Kitami Institute of Technology, <sup>2</sup> Earth and Planetary Sci., Univ. of Tokyo, <sup>3</sup> AIST

我が国が世界に先駆けてガスハイドレートの資源化プロジェクトを立ち上げた1995年当時、オホーツク海網走沖の北見大和堆にも明瞭なBSRが確認されガスハイドレートの存在の可能性が指摘されていた(佐藤ほか, 1996; 酒井, 1996)。それとは別に、産業技術総合研究所が2001年にオホーツク海網走沖で実施したGH01航海で採取した音波探査(SBP, SCS)記録にも顕著なBSRが確認されている(野田ら, 2009)。このように、オホーツク海網走沖ではガスハイドレートが分布する兆候が見えるにも拘らず、これまでの十分な調査は行われておらず実態は明らかにされていなかった。

そこで、今回オホーツク海サハリン沖でのガスハイドレートに関する調査経験のある北見工業大学と、日本海東縁における表層型ガスハイドレート調査に実績がある東京大学チームが協力して、ガスハイドレートを対象とした調査を実施することとした。本調査は、次年度以降に本格的調査をスタートするための事前調査であり、その主な目的は以下である。

1) 産総研のウェブに掲載されているSBP記録から抽出したガスチムニー構造の直上から、少なくとも長さ50cm以上の海底堆積物を採取すること。

2) 堆積物の性質から、メタン湧出やガスハイドレートの痕跡の有無をチェックすること。

3) 間隙水の組成からSMI深度を求めメタンフラックスの大小評価をすること。

4) 海水の水温プロファイルを明らかにし、海底表層付近でのハイドレートの安定性を評価すること。

5) 堆積物間隙水中の溶存ガスの組成と起源を明らかにすること。

調査は、網走港から北東に約30km沖合の網走海底谷領域(水深約900m)において、2011年9月に3日間行った。調査には小型の調査船(大喜丸, 19ton)を用いた。海底堆積物の採取には、全長約2mのグラビティコーラーを用いて、海底面から最大1mの深度の堆積物を採取した。採取した試料に対して、船上で堆積物の強度試験を行うとともに、堆積物、間隙水、溶存ガス分析のための試料採取を行った。また、海面から海底面までの水温測定、一定間隔での採水等も行った。

今回の調査では、ガスハイドレートを採取することは出来なかった。一方、表層堆積物の間隙水中には高い濃度でメタンが溶存していることが確認された。その溶存濃度は、これまでのオホーツク海サハリン沖での調査結果と比較すると、ガスハイドレートが実際に採取された海域での堆積物と同程度の溶存濃度であり、調査海域の温度・圧力条件からもガスハイドレートの存在の可能性があることが示唆された。

キーワード: ガスハイドレート, 海洋調査, オホーツク海, 海底堆積物, 間隙水, 溶存ガス

Keywords: gas hydrate, marine survey, Sea of Okhotsk, sea-bottom sediment, pore water, dissolved gas

## ラマン分光分析および熱分析によるオホーツク海サハリン島沖ガスハイドレートの結晶学的特性

### Crystallographic properties of gas hydrates off Sakhalin Island (Sea of Okhotsk) using Raman spectroscopy & calorimetry

八久保 晶弘<sup>1\*</sup>, 坂上 寛敏<sup>1</sup>, 南 尚嗣<sup>1</sup>, 山下 聡<sup>1</sup>, 高橋 信夫<sup>1</sup>, 庄子 仁<sup>1</sup>, ジン ヤン<sup>2</sup>, オブジロフ アナトリー<sup>3</sup>, ヴェレシヤール ギナ オルガ<sup>3</sup>

HACHIKUBO, Akihiro<sup>1\*</sup>, Hirotohi Sakagami<sup>1</sup>, MINAMI, Hirotsugu<sup>1</sup>, YAMASHITA, Satoshi<sup>1</sup>, TAKAHASHI, Nobuo<sup>1</sup>, Hitoshi Shoji<sup>1</sup>, Young K. Jin<sup>2</sup>, Anatoly Obshirov<sup>3</sup>, Olga Vereshchagina<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 北見工業大学, <sup>2</sup> 韓国極地研究所, <sup>3</sup> V.I. イリチェフ太平洋海洋学研究所

<sup>1</sup> Kitami Institute of Technology, <sup>2</sup> Korea Polar Research Institute, <sup>3</sup> Pacific Oceanological Institute, FEB RAS

Natural gas hydrates have been studied in the gas seep sites off Sakhalin Island, the Sea of Okhotsk. More than ten gas seep sites in the north area of the Lavrentyev seabed Fault (LVF) form gas hydrates in the sea-bottom sediments. In the framework of SSGH (Sakhalin Slope Gas Hydrate) project, hydrate-bearing sediments are also discovered in the south area of LVF, where more than 400 acoustic anomalies exist but the size of seepage structures are relatively small. We obtained samples of natural gas hydrate in the CHAOS project (2003-2006) and the SSGH project (2007-2011) and analyzed their crystallographic properties using a calorimeter and a Raman spectrometer. Their gas composition were mainly methane, suggested the cubic structure I of these crystals. The hydration number, cage occupancies of both large and small cages, and dissociation heat of the sample were almost same as those of pure methane hydrate. Raman spectra showed that hydrogen sulfide were encaged in both large and small cages. The peak ratio of large to small cages were about 2.4 and 3.5 for hydrogen sulfide and methane, respectively.

キーワード: ガスハイドレート, 解離熱, ケージ占有率, 水和数, オホーツク海

Keywords: gas hydrate, dissociation heat, cage occupancy, hydration number, Sea of Okhotsk



## バイカル湖底ククイ K-9 泥火山から採取した表層型ガスハイドレート水の化学分析 Sampling method and chemical analyses of gas hydrate waters retrieved from Kukuy K-9 mud volcano in Lake Baikal

南尚嗣<sup>1\*</sup>, 八久保 晶弘<sup>1</sup>, 巽 和也<sup>1</sup>, 空本 祐輔<sup>1</sup>, 川岸 洋平<sup>1</sup>, 坂上 寛敏<sup>1</sup>, 山下 聡<sup>1</sup>, 高橋 信夫<sup>1</sup>, 庄子 仁<sup>1</sup>, マーク デバティスト<sup>2</sup>, リーベン ナウド<sup>3</sup>, オレグ クリストフ<sup>4</sup>, タチアナ ポゴダエバ<sup>4</sup>, タマラ ゼムスカヤ<sup>4</sup>, ミカエル グラチョフ<sup>4</sup>

MINAMI, Hirotsugu<sup>1\*</sup>, HACHIKUBO, Akihiro<sup>1</sup>, Kazuya Tatsumi<sup>1</sup>, Yusuke Soramoto<sup>1</sup>, Yohei Kawagishi<sup>1</sup>, Hirotohi Sakagami<sup>1</sup>, Satoshi Yamashita<sup>1</sup>, Nobuo Takahashi<sup>1</sup>, Hitoshi Shoji<sup>1</sup>, Marc De Batist<sup>2</sup>, Lieven Naudts<sup>3</sup>, Oleg Khlystov<sup>4</sup>, Tatyana Pogodaeva<sup>4</sup>, Tamara Zemskaya<sup>4</sup>, Mikhail Grachev<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 北見工業大学, <sup>2</sup> ベルギーゲント大学レナード海洋地質学研, <sup>3</sup>MUMM, ベルギー王立自然科学研, <sup>4</sup> ロシア科学アカデミーシベリア支部陸水学研

<sup>1</sup>Kitami Institute of Technology, <sup>2</sup>Renard Centre Mar. Geol., Univ. Ghent, <sup>3</sup>MUMM, RBINS, Belgium, <sup>4</sup>Limnological Institute, SB RAS, Russia

Lake Baikal, Russia, is one of the most attractive gas hydrate study areas, since the first gas hydrate (GH) in a freshwater lake was retrieved from the sub-bottom depths of 121 and 161 m and later from the subsurface of the lake floor. Many studies to determine the origin of the gases incorporated in and/or bound to GHs have been carried out on samples from this lake [see, e.g., Hachikubo et al [Hachikubo, 2010]]. On the other hand, chemical analyses of water samples from lake- and pore- waters have been carried out to clarify the geochemical characteristics of the GH-bearing sediment cores [see, e.g., Pogodaeva et al [Pogodaeva, 2007]]. The chemical analyses of such samples are important to identify the origin of water molecules contributing to the formation of GHs and to distinguish whether seepage structures and/or mud volcanoes observed at the lake floor are related to the discharge of gases with or without gas-saturated water.

In September of 2010, subsurface GHs were retrieved using steel gravity corers at Kukuy K-9 mud volcano in the central basin of Lake Baikal. GH water samples were obtained, on board, by the sequential and continuous dissociation of a piece of agglomerated/massive GH, in a closed vessel with inert gas, after its retrieval from the bottom of the lake floor, to acquire traces of the original gas hydrate-forming fluid in the GHs.

The purposes of this presentation are (i) to describe the sampling method used to obtain GH water samples without the use of lake or pore waters, (ii) to report the scientific results of the chemical (such as Cl-) and isotopic (delta 18O and delta D) analyses of samples from lake- and pore- waters, and (iii) to find traces of the original water involved in the accumulation of subsurface GHs at Kukuy K-9 mud volcano in Lake Baikal.

キーワード: ガスハイドレート水, 間隙水, 化学分析, イオン濃度, 安定同位体比

Keywords: gas hydrate water, pore water, chemical analyses, ionic concentration, stable isotope ratio

## 第二渥美海丘における詳細海底地形地質調査と地質地化学環境に関する予察 High-resolution Seafloor Survey and Preliminary Geochemical Investigations in the Daini-Atsumi Knoll.

長久保 定雄<sup>1\*</sup>, 中塚 善博<sup>2</sup>, 山本 富士夫<sup>3</sup>, 山本 晃司<sup>2</sup>

NAGAKUBO, Sadao<sup>1\*</sup>, NAKATSUKA, Yoshihiro<sup>2</sup>, Fujiyo Yamamoto<sup>3</sup>, YAMAMOTO, Koji<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 日本海洋掘削株式会社, <sup>2</sup>(独) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, <sup>3</sup>(独) 海洋研究開発機構

<sup>1</sup>Japan Drilling Co. Ltd., <sup>2</sup>Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, <sup>3</sup>Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

2012年度、世界で初めになるであろうメタンハイドレート(MH)海洋産出試験が東部南海トラフ第二渥美海丘エリアで実施される予定である。

石油・天然ガス開発で大水深掘削を実施する場合、掘削ハザード調査の一環として高分解能海底地形・地質調査が実施される。これに習い、2011年2月、AUV「うらしま」による詳細海底地形地質調査を第二渥美海丘の海洋産出試験候補地点周辺で実施した。

取得されたデータは、サイドスキャンソナーによる後方散乱強度データ、マルチナロービーム音響測深機による海底地形データ、サブボトムプロファイラーによる表層堆積物データであり、結果として、海洋産出試験に関わる掘削ハザードは発見されなかった。

一方、第二渥美海丘周辺では、2002年度基礎物理探査「東海沖～熊野灘」(三次元)が実施されており、長久保ほか(2009)が三次元地震探査データの海底面反射記録から第二渥美海丘の海底地形図および海底面反射強度図を作成している。また、メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム(MH21)は、同海域において種々の地化学調査を実施しており、多くの地化学データを保有している。

本発表では、「うらしま」によって得られた初期データと三次元地震探査データの比較を行った結果を示すとともに、これまで得られた地化学データを使って第二渥美海丘周辺の海底面付近の地質・地化学環境について予察的な検討を行った結果を示す。

### 参考文献

長久保定雄・小林稔明・佐伯龍男・下田直之・藤井哲哉・野口聡(2009): 東部南海トラフのメタンハイドレート層とメタン湧出を伴う海底面現象の関係, 地学雑誌, 118(5), 835-853.

キーワード: AUV「うらしま」, メタンハイドレート, 第二渥美海丘, 海底地形調査

Keywords: AUV 'Urashima', methane hydrate, Daini-Atsumi Knoll, bathymetric survey

## 熊野海盆泥火山噴出堆積物中のメタンハイドレートと生物地球化学過程 Biogeochemical processes in gas hydrate-bearing mud volcano sediments from the Kumanonobayashi forearc basin, Japan

井尻 暁<sup>1\*</sup>, 土岐 知弘<sup>2</sup>, 山口 保彦<sup>3</sup>, 川口 慎介<sup>1</sup>, 服部 祥平<sup>4</sup>, 諸野 祐樹<sup>1</sup>, 寺田 武志<sup>6</sup>, 吉田 尚弘<sup>4</sup>, 角 皆 潤<sup>7</sup>, 中村 光一<sup>5</sup>, 高井 研<sup>1</sup>, 芦 寿一郎<sup>3</sup>, 稲垣 史生<sup>1</sup>  
IJIRI, Akira<sup>1\*</sup>, TOKI, Tomohiro<sup>2</sup>, YAMAGUCHI, Yasuhiko T.<sup>3</sup>, KAWAGUCCI, Shinsuke<sup>1</sup>, HATTORI, Shohei<sup>4</sup>, MORONO, Yuki<sup>1</sup>, Takeshi Terada<sup>6</sup>, YOSHIDA, Naohiro<sup>4</sup>, TSUNOGAI, Urumu<sup>7</sup>, NAKAMURA, Ko-ichi<sup>5</sup>, TAKAI, Ken<sup>1</sup>, ASHI, Juichiro<sup>3</sup>, INAGAKI, Fumio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>JAMSTEC, <sup>2</sup> 琉球大, <sup>3</sup> 東大大気海洋研, <sup>4</sup> 東工大, <sup>5</sup> 株式会社マリン・ワーク・ジャパン, <sup>6</sup> 北大, <sup>7</sup> 産総研

<sup>1</sup>JAMSTEC, <sup>2</sup>Ryukyuu Univ., <sup>3</sup>AORI, <sup>4</sup>TITECH, <sup>5</sup>Marine Works Japan, <sup>6</sup>Hokkaido Univ., <sup>7</sup>AIST

海底泥火山は海底下深部の堆積物がダイアピルとして上昇し海底に噴出した地形である。2009年、地球深部探査船「ちきゅう」の訓練航海期間中に、紀伊半島沖熊野海盆の海底泥火山で掘削された堆積物コア試料（掘削深度 20mbsf）からメタンハイドレートが回収された。本研究ではこれまで熊野海盆泥火山で行ってきた生物地球化学的研究の概要について報告する。

堆積物から抽出した間隙流体の塩化物イオン濃度は海水に比べて低く（海水に比べて平均 23%）、塩化物イオン濃度が低いほど流体の酸素同位体比は重く（<sup>18</sup>O に富み）水素同位体比は軽くなる（D が少ない）傾向を示し、リチウム濃度が高かった（ $\approx 200 \mu\text{M}$ ）。このことは海盆堆積物よりも深い付加体堆積物中（約 4000 m）（ $>150^\circ\text{C}$ ）での粘土鉱物の脱水反応で放出された水が混合していることを示す。一方、メタンハイドレートを融解させて得られたハイドレート水は、酸素同位体比は周囲の堆積物から得られた間隙流体に比べて約 3% 重く、水素同位体比は約 20% 重かった。この値はこれまでに報告されているハイドレート生成時の水とハイドレート水との同位体分別とほぼ同じであり、このことはメタンハイドレートが深部から供給されたのではなく現場で生成したことを示す。間隙流体中の溶存無機炭酸（DIC）の炭素同位体比（ $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ）はコアの深度とともに重くなり（<sup>13</sup>C に富み）、3 mbsf で +40% であった。この重い炭素同位体比は、微生物による DIC の還元により選択的に <sup>12</sup>C が使われたことによると考えられる。メタン/エタン濃度比は 100:1000 であり熱分解起源メタンに微生物起源のメタンが混合していることを示唆する。メタンの水素同位体比（ $\delta^2\text{H}$ ）は  $180 \pm 2\text{‰}$  と、DIC とメタンの炭素同位体比の差（ $76 \pm 3\text{‰}$ ）は、メタンの大部分が微生物による水素酸化型（二酸化炭素還元型）メタン生成代謝によって生成されたことを示唆する。酢酸の炭素同位体比は、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  に同調してコアの深度とともに高くなった。DIC と酢酸の炭素同位体比の大きな差（ $54 \pm 7\text{‰}$ ）は、還元的アセチル CoA 経路を経て DIC から酢酸が生成されるホモ型酢酸生成の寄与が大きいことを示唆する。<sup>14</sup>C トレーサーによる活性測定の結果、水素酸化型メタン生成活性（ $0.6\text{--}128 \text{ pmol/cm}^3/\text{day}$ ）、ホモ型酢酸生成活性（ $14\text{--}34,900 \text{ pmol/cm}^3/\text{day}$ ）はともに高い値を示した。一方酢酸開裂型メタン生成活性は、 $0.1 \text{ pmol/cm}^3/\text{day}$  以下と低かった。一般の海底堆積物中では、ホモ型酢酸生成はメタン生成と水素について競合関係にあり、メタン生成によって水素濃度が低く抑えられるとホモ型酢酸生成は抑制される傾向にある。しかし、泥火山堆積物中の水素濃度は通常の堆積物中の水素濃度（数 nM 以下）よりも 2 桁以上高く、ホモ型酢酸生成にとってエネルギー的に好ましい条件を満たしていた。以上の結果は、泥火山頂部堆積物内はホモ型酢酸生成が優勢であり、水素酸化型メタン生成場が深部に独立して存在する可能性を示唆している。泥火山の流体の起源が付加体堆積物中であることを考慮すると、高濃度の水素は断層で生成した可能性が高い。

キーワード: 泥火山, メタンハイドレート, 深部起源流体, ホモ酢酸生成, メタン生成, 二酸化炭素還元

Keywords: Mud volcano, Methane hydrate, Deep origin fluid, homo-acetogenesis, methanogenesis, CO<sub>2</sub> reduction



## 細孔中におけるメタンハイドレートの分解機構

### Dissociation mechanism of methane clathrate hydrate in different size of pore spaces

竹谷 敏<sup>1\*</sup>, 八久保晶弘<sup>2</sup>, エブゲニ チュビリン<sup>3</sup>, バルディミア イストミン<sup>4</sup>  
TAKEYA, Satoshi<sup>1\*</sup>, Akihiro Hachikubo<sup>2</sup>, Evgeny Chuvilin<sup>3</sup>, Vladimir Istomin<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 産業技術総合研究所, <sup>2</sup> 北見工業大学, <sup>3</sup> モスクワ大学, <sup>4</sup> ガスプロム・ブニガス

<sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), <sup>2</sup>Kitami Institute of Technology, <sup>3</sup>Moscow State University, <sup>4</sup>Gazprom VNIIGAZ LLC

Dissociation processes of methane hydrate synthesized with glass beads were investigated using powder X-ray diffraction technique. Although understanding of methane hydrate dissociation within natural settings, not so many studies were performed on methane hydrate dissociation within pore spaces from microscopic point of view. Recently, it was revealed that methane hydrate formed with hydrophilic glass beads less than a few microns in size show very high stability up to just below the melting point of ice, even though this temperature is well outside the zone of thermodynamic stability of the hydrate.[1] In contrast, methane hydrate formed with hydrophilic coarse glass beads (> 10 micron) dissociate quickly at 150-200 K; in this temperature range methane hydrate dissociates at the atmospheric pressure.

In this study, we performed observations of methane hydrate dissociation process using hydrophobic glass beads with sub-micron and several microns in size. In this case, kinetic high-stability of methane hydrate was not observed. Thus the experimental results obtained suggest that the dissociation rate of methane hydrate strongly depended on the surface property of glass beads used.

#### Reference

[1] Hachikubo et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 13 (2011) 17449-17452.

キーワード: メタンハイドレート, 解離, 自己保存, 細孔

Keywords: methane hydrate, dissociation, self-preservation, pore space