

表層型メタンハイドレートの胚胎構造であるガスチムニーのタイプと分布密度について

Types and distribution of gas chimneys: host structure of shallow gas hydrates

松本 良^{1*}; 佐藤 幹夫²; 大井 剛志¹
MATSUMOTO, Ryo^{1*}; SATOH, Mikio²; OI, Takeshi¹

¹ 明治大学ガスハイドレート研究所, ² 産業技術総合研究所

¹Gas Hydrate Laboratory Meiji University, ²AIST

ガスチムニーとは長径数 100m から数 km の柱状の地下構造として定義され、海底下に 1km 以上連続する音響的ブランピング帯に特徴づけられる。ガスチムニーは日本海の表層型ガスハイドレートの賦存構造であり、しばしば、塊状ハイドレートの海底露出、炭酸塩コンクリーションやバクテリアマットや関連する生物群集の発達により、サイドスキャンソナーの強反射帯として認識される。2013 年と 2014 年の 2 年間に 30,000km² の海域で MBES と SBP 音響観測を行い、971 個のガスチムニーを確認した。これらは、産状とサイズに基づいて、3つの形態的タイプに区分できる。タイプ A: 円柱状の単一チムニーで、直径 200-400m、海盆底に不規則に散らばって分布する。有機物に富む堆積物が厚く発達する隠岐トラフ底に多く、ガスは微生物分解起源である。タイプ B: 水平断面が不定形の複合型で、その広がり 500m x 3,000m ほどと大きく、斜面から海盆底への変換点付近に発達する。AUV を用いた高分解能音響探査により隠岐トラフの斜面域に発見確認されたが、対馬海盆や日高沖にも同様の複合型が存在する可能性が高い。ガスサンプリングと組成分析はいまだ実施されていない。タイプ C: 単一もしくは複合型で円柱状のものが多く、直径は 400-600m、断層を伴う海嶺や海脚の頂部に地質構造方向に沿って発達する。日本海東縁変動帯に沿って発達した富山トラフ（上越沖）と最上トラフに特徴的である。500-200 万年前の日本海の反転テクトニクスにともなう褶曲と逆断層が深部の熱分解起源ガスの上方への移動通路となったと考えられる。ハイドレートを作るガスは熱分解起源あるいは熱分解起源と微生物起源が様々な割合で混合したガスである。タイプとサイズを考慮したガスチムニーの分布調査と解析が、表層型メタンハイドレート資源評価の基本的制約となる。本調査研究は経産省のメタンハイドレート資源開発促進事業の一環として実施されたものである。

キーワード: 表層型メタンハイドレート, ガスチムニー, 隠岐トラフ

Keywords: shallow gas hydrates, gas chimney, Oki trough

日本海表層型メタンハイドレート胚胎域における2014年度AUV詳細調査 FY2014 AUV survey in shallow methane hydrate fields in Japan Sea

森田 澄人^{1*}
MORITA, Sumito^{1*}

¹ 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門

¹ Geological Survey of Japan, AIST-GREEN

資源エネルギー庁の平成26年度メタンハイドレート開発促進事業に係る表層型メタンハイドレート調査の一環として、2014年5月10日から6月3日にかけて、隠岐周辺海域、上越沖、最上トラフの各海域を対象にAUV（自律型巡航探査機）を用いた詳細地質調査（SK14航海）を実施した。本調査は、同様のシステムで実施したSK13航海の調査を基本的に踏襲するものである。使用したAUVは深田サルベージ建設（株）が所有する「Deep1」で、支援母船として同社所有の「新海丸（329t）」を使用した。Deep1は3種の音響探査機器として、マルチビーム測深機（MBES: Multi-beam Echo Sounder）、サブボトムプロファイラー（SBP: Sub-bottom Profiler）およびサイドスキャンソナー（SSS: Side-scan Sonar）を備えており、1回の潜航で20時間以上の調査が可能である。測位には母船-AUV間のUSBLシステム（Ultra Short Base Line）を採用し、測線間隔が150mで海底からの高度が50mの通常調査モードと、測線間隔10mで高度25mの精密調査モードが適用された。調査対象は、当調査に先行して実施された広域地質調査（7K13および7K14航海）等で確認された、マウンドやポックマークとして認められる特異点を中心に選択しており、AUVを使用することで、広域地質調査に比してより高精度の探査が実現した。マウンド、ポックマークやその周辺の地形や地下浅層部構造を明らかにするとともに、これらに伴う音響学的ブランキングや強反射面、および海底反射強度分布などの特徴や変化をとらえた。

キーワード: メタンハイドレート, 自律型巡航探査機, マルチビーム音響測深, MBES, サブボトムプロファイル, サイドスキャンソナー

Keywords: Methane hydrate, AUV, multi-beam echo sounder, SBP, sub-bottom profile, side-scan sonar

海洋電磁探査による上越沖表層メタンハイドレート分布調査 Investigation of seafloor methane hydrates by marine controlled source electromagnetic method in offshore Joetsu areas

光畑 裕司^{1*}; 上田 匠¹; 森田 澄人¹; 棚橋 学²

MITSUHATA, Yuji^{1*}; UEDA, Takumi¹; MORITA, Sumito¹; TANAHASHI, Manabu²

¹ 独立行政法人 産業技術総合研究所, ² 明治大学

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ²Meiji University

上越沖の3海域において、曳航型海洋人工信号源電磁探査 (Marine Controlled Source Electromagnetic, MCSEM) 法によるメタンハイドレート探査を実施した。使用した海洋電磁探査システムは、1台の送信機と約100m間隔で配置した4台の受信器をケーブルで連結し一連となったもの(米国 Scripps 海洋研究所所有)で、海底から約50mの高さを曳航しながら計測する海洋電磁探査システムである。送信機から送信した異なる周波数の電磁場により、海底下の地層に誘導される電磁応答を受信器で測定し、海底下100m程度までの比抵抗構造を推定するものである。調査は2014年8月中旬から9月上旬の約3週間、深田サルベージ建設株式会社の新日丸を利用し、MCSEM法探査システムの運用はカナダの Ocean Floor Geophysics Inc. (OFG) 社が中心となって実施した。

取得した電磁応答データから見掛比抵抗平面図および擬似比抵抗断面図を作成し、さらに、3次元逆解析を実施して調査3海域の海底下比抵抗構造を詳細に推定し、海底地形との比較をおこなった。今後は反射法など他の探査手法および掘削、検層、コアサンプルなどの情報を合わせた統合的な解釈に貢献すると同時に、メタンハイドレート探査に適応した MCSEM 法のデータ取得・解析手法の研究開発を進めたい。

キーワード: 表層メタンハイドレート, 海洋電磁探査, 上越沖

Keywords: seafloor methane hydrates, marine controlled source electromagnetic method, offshore Joetsu areas

日本海上越沖・最上トラフ海域における掘削同時検層（LWD）による2014表層型メタンガスハイドレート探査結果 Exploration results of shallow gas hydrate by 2014 Logging While Drilling in Off-Joetsu and Mogami Trough, Japan Sea

棚橋 学^{1*}; 松本 良¹; 森田 澄人²

TANAHASHI, Manabu^{1*}; MATSUMOTO, Ryo¹; MORITA, Sumito²

¹ 明治大学ガスハイドレート研究所, ² (独) 産業技術総合研究所

¹Gas Hydrate Research Laboratory, Meiji University, ²AIST

日本海東縁域に発達する表層型メタンハイドレートの深度方向への発達状況を明らかにし、地質試料採取を計画するために、掘削作業船 Greatship Ragini、掘削装置 Geoquip Marine GMTR120 を使用して、2014 年 6 月 20 日から 7 月 17 日（28 日間）に上越沖・最上トラフ海域において、本海域におけるメタンハイドレート探査として初めて合計 11 地点の掘削同時検層（LWD）調査を実施した（GR14 航海）。使用・実施した検層ツール・種目は、Schlumberger 社の geoVISION(比抵抗イメージ、自然ガンマ線)、TeleScope（計測・伝送）、sonicVISION(音波)、proVISION（CMR）である。

本海域では、高分解能音波探査断面上での音響ブランキングや海底表層での試料採取等により、表層型メタンハイドレートの発達が発見されるガスチムニー構造を海底下 50-120m 程度の深度に存在するハイドレート安定領域下底面（BGHSZ）以深まで探査するために、各掘削地点での計画掘削深度は 150m として実施した。9 地点で計画通り 150m まで、1 地点ではガス湧出のため 100m まで、1 地点では地層が硬く掘進が困難であったため 80m まで掘削を実施し、全体として高品質の掘削同時検層データを取得した。ただし海底下 10-20m までは坑径拡大のため品質が低下することがあった。

10 地点で実施されたガスチムニー構造における LWD 探査においては、海底から BGHSZ の間に高比抵抗・高音波速度・低ガンマ線強度・低 CMR 孔隙率の異常で示されるメタンハイドレートが濃集していると推定される区間が発達している。ガスチムニー構造内及び近接した構造外地点との探査結果の比較によれば、ガスチムニー構造内部のみに発達する海底直下数十 m の表層型ハイドレート濃集区間と、構造の内外ともに発達する BGHSZ 上位のハイドレート濃集区間が存在することが判明した。表層型ハイドレートが特に発達している場合には海底から BGHSZ まで濃集区間がほぼ連続していることがある。多くの異常区間は、音波検層での高音速の鋭いピークと比抵抗検層での高比抵抗の幅の広いピークによって示される。

本研究は「平成 26 年度経産省メタンハイドレート開発促進事業」の一環として実施したものである。

日本海東縁に分布する表層型メタンハイドレートの産状と分布 - 「白嶺」によるガス チムニー掘削 (HR14) の結果報告 Report on the drilling results of gas chimneys by R/V Hakurei (HR14) in the eastern margin of the Japan Sea

角和 善隆^{1*}; 松本 良¹
KAKUWA, Yoshitaka^{1*}; MATSUMOTO, Ryo¹

¹ 明治大学ガスハイドレート研究所

¹ Gas Hydrate Research Lab., Meiji Univ.

2014年6月21日から7月10日にかけて、JOGMEC 所有の「白嶺」により、日本海東縁の上越沖および秋田・山形沖のガスチムニー構造が発達する地形的高まりを掘削し、上越沖の上越海丘、秋田・山形沖の飛島西方では想定されていたメタンハイドレートの安定領域下限を越え、それぞれ 122m、111.5m まで掘削することに成功した。飛島西方の地形的高まりでは、SBP に特徴のある近接する 2ヶ所、縞状構造が発達する部分と音響的ブランキングを示すガスチムニー構造が発達する部分をそれぞれ掘削した。その結果、縞状構造が発達する部分では深度約 48m まで掘削したがメタンハイドレートは無かった。一方、ガスチムニー構造が発達する部分では、深度約 6m 付近から下位では多くのメタンハイドレートが採取でき、メタンハイドレートはガスチムニー構造に特徴的に発達することがわかった。

掘削によって得られた表層型メタンハイドレートは、見かけ上の特徴から massive, granular, platy, veined などと分類したが、massive と granular は比較的浅い部分で、一方 platy と veined は全体的に産するものの特に深い部分で特徴的に観察された。特に上越沖ではこの傾向が明瞭であった。量的には、深度 40-60m より浅い部分においてメタンハイドレート試料が多く得られた。また、固体のメタンハイドレートだけでなく、フリーガスも存在することが確認された。

現時点ではわずか 3カ所の掘削結果であり、20m を超える深いコアはそれぞれ 1本ずつにすぎないため、特に水平方向の発達程度がわからないなど一般化はできないが、表層型ガスハイドレートを産するガスチムニー構造のモデルを提示する。また、分類した各タイプのでき方を想定することにより、日本海東縁に分布する表層メタンハイドレートの形成過程についての考察を行った。それに基づくと、数十万年の継続的ガス供給と静的なメタンハイドレート安定領域という定常モデルではなく、比較的最近に現在のようなメタンハイドレートの深度分布を形成する顕著な事件があったことを示唆する。

謝辞: 「白嶺」運航に携わった JOGMEC 関係者の皆様には記して謝意を表します。本研究は平成 26 年度経済産業省「メタンハイドレート資源開発促進事業」の一環として行われました。

キーワード: 表層型メタンハイドレート, 日本海, ガスチムニー構造, 海洋掘削

Keywords: shallow methane hydrate, Japan Sea, gas chimney, drilling

日本海におけるガスハイドレートの生成・分解に伴う間隙水の地球化学的变化 Changes of pore water geochemistry constrained by gas hydrate formation/dissociation in the Japan Sea

戸丸 仁^{1*}; Snyder Glen²; 松本 良²
TOMARU, Hitoshi^{1*}; SNYDER, Glen²; MATSUMOTO, Ryo²

¹ 千葉大学理学部地球科学科, ² 明治大学ガスハイドレート研究所

¹Department of Earth Sciences, Chiba University, ²Gas Hydrate research Laboratory, Meiji University

Gas hydrate is composed of water and gas, mostly methane in natural environment, its formation and dissociation must change the geochemical signature of pore water in sediment in response to the amount, rate, and sedimentary environment of the gas hydrate. The eastern margin of the Japan Sea is one of the places where very active methane accumulation through the gas chimney structure sustains the formation of dense and thick gas hydrates near the seafloor. We have collected large number of sediment cores on and around the gas chimneys and have measured the geochemistry of pore waters to examine the existence and potential of gas hydrate, material transfer via fluid, and relationship with biological activities and mineral precipitations. The profiles, however, have not reached well down to or below the massive accumulation zone of gas hydrates, the entire model of pore water changes has not been discussed well. We report the analytical results of pore waters collected successfully from the sediments within/deeper than the gas hydrate stability during the HR14 expedition and show that the pore water geochemistry has been modified strongly by the formation/dissociation of gas hydrate through the gas chimney structures compared to that outside the chimney.

The sulfate concentration of pore water at the site outside the gas chimney progressively decreases with depth, reaching 0 mM at 10 mbsf (sulfate-methane interface; SMI), and is stable at very low level. The chloride concentration is close to the seawater level throughout the sediment. The high concentration anomaly only of sulfate occurs exceptionally at 42 mbsf where the sediment core looked "wet/loose", reflecting contamination of seawater during coring. The significant concentration of sulfate below the SMI is therefore useful for the correction of contamination with seawater/drilling mud. Contrary, the sulfate concentrations at two sites within the gas chimney are strongly variable below the SMI through the gas hydrate stability, indicating the contamination of seawater/drilling mud by the coring of tight gas hydrate layers or the intrusion of these fluids into the loosen sediment due to gas hydrate dissociation or gas expansion. After the correction of contamination with seawater/drilling mud, pore waters collected from gas hydrate-free sediment layers between dense massive/granular/platy gas hydrate accumulation zones are strongly enriched in chloride compared to the seawater value of 560 mM, reaching up to ~1200 mM at 15 to 25 mbsf, and the in-situ chloride concentration (Cl-baseline) shifts to ~600 mM to the bottom of gas hydrate stability at both sites. This is because the rate of gas hydrate formation and chloride exclusion from the crystal exceeds the diffusion of pore water. The most rapid and active formation of gas hydrate occurs as shallow as 15 to 25 mbsf in the research area, the formation of dense gas hydrates at these depths responsible for the topographic change like mound overlying gas chimney. The high Cl-baseline below this interval indicates active gas hydrate formation as well, the in-situ pore water geochemistry is essentially characterized by the rapid formation and distribution of massive gas hydrates within the gas chimney.

The concentrations of chloride from gas hydrate-bearing sediment and sometimes from normal sediment decrease by ~200 mM from the Cl-baseline value. The former results from the dissociation of gas hydrate during the core recovery, and the latter indicates that the invisibly small gas hydrates existed in the sediments and dissociated. The chloride concentration also decrease to ~400 mM below the gas hydrate stability, indicating the dissociation of all of the gas hydrates in sediments after the burial and subsequent diffusion of gas hydrate-derived fresh water into sediments.

This research is a part of METI's project entitled "FY2014 Promoting research and development on methane hydrate".

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

白嶺 1403 コアのメタンハイドレートから分離された石油状物質のバイオマーカー組成 The biomarker composition of petroleum-like substance isolated from methane hydrate in RC 1403 core

荻原 成騎^{1*}
OGIHARA, Shigenori^{1*}

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻
¹Earth & Planetary Science, The University of Tokyo

白嶺 1403 コア深度 27m 付近より採取された厚いメタンハイドレート層より、石油状物質を溶解分離した。このハイドレート層上位の円礫層には、石油状物質の付着が見られた。バイオマーカーの分離抽出後、GC/MS 分析を行い、石油状物質の性質、成因、熱および微生物分解の履歴を議論した。

黄色～茶色のハイドレートは、室温にて静置溶解させると、水層の表面に茶色の石油状物質が分離した。表面に浮く石油状物質をピペットにて 0.1ml 吸い上げ、2ml のヘキサン中に投下した。礫に付着する石油状物質については、溶媒 (DCM:MeOH/93:7) 中にて超音波抽出法によって分離した。硫酸マグネシウムにて脱水の後、窒素吹付法にて溶媒を乾固、シリカゲル絡むクロマトグラフィーにて分画した。本報告では、炭化水素画分とケトン・エステル画分について、GC/MS 分析のうち、炭化水素画分、ケトン・エステル画分の分析結果を示し、石油状物質の成因、熱および微生物分解の履歴を議論する。

ハイドレートから採取した石油状物質の炭化水素画分は、低炭素数側において Hump (こぶ) が見られ、二つの二環化合物 (bicyclic sesquiterpanes) が角のように分布する。25-tetracyclic terpane と少量の ab-hopane が検出された。これに対して、n-alkane および pristane, phytane で代表される acyclic isoprenoid 炭化水素、および steroid 炭化水素は全く検出されなかった。このような特徴は、heavy biodegradation を被った oil の特徴とよく一致する。

ケトン・エステル画分のクロマトグラムには、環状構造を持つ化合物が複数認められた。多数の hopanic (hopenic) ketone (微生物マーカー)、さらに、lupanoid ketone, ursanoid ketone (被子植物マーカー) が検出された。これらの化合物の個別炭素同位体組成は、はば -30 ‰ であった。Hopanic ketone は、それ自体報告例の少ない珍しい化合物であり、hopanoid の酸化、biodegradation によって生成されたと考えられている。

以上の分析結果より、白嶺 1403 メタンハイドレートから分離された石油状物質は、強い biodegradation を被った石油 (原油) である。この結果は、地層中における有機物の活発な微生物分解活動を示している。lupanoid ketone, ursanoid ketone は被子植物マーカーであることが知られており、原油状物質の起源に陸上有機物の寄与が大きいことが予想される。

本研究は「平成 26 年度経産省メタンハイドレート開発促進事業」の一環として実施されたものである。

キーワード: 日本海, メタンハイドレート, バイオマーカー
Keywords: Japan Sea, Methane hydrate, biomarker

日本海東縁と隠岐周辺海域の海底堆積物から採取した間隙水中のメタノールの分布 Profiles of methanol in pore water of deep-sea sediments in eastern margin of Japan Sea and around Oki islands

山田 恭平^{1*}; 谷 篤史¹; 戸丸 仁²; 松本 良³

YAMADA, Kyohei^{1*}; TANI, Atsushi¹; TOMARU, Hitoshi²; MATSUMOTO, Ryo³

¹ 大阪大・理, ² 千葉大・理, ³ 明治大・ハイドレート研

¹Osaka Univ. Sci., ²Chiba Univ. Sci., ³Meiji Univ. GHLAB

メタンと水からなるメタンハイドレートは新たな資源として注目されており、研究・開発が進められている（例えば、Max, 2000; 松本良, 2009）。そのメタンは、熱による有機物分解や微生物代謝を起源としていることから、天然メタンハイドレート環境は微生物と深く関わっているとされる（例えば、柳川ら, 2012）。これまで、海底堆積物の間隙水に含まれるCO₂やメタン、酢酸濃度分布に関する研究や、メタン生成菌に関する研究が広く行われてきた（例えば、吉岡&坂田, 2010）。しかし、微生物活動と密接に関係していると思われるメタノールなどのC1化合物の分布を海底環境下で調査した研究はほとんどない。我々のグループでは、2010年の上越沖での調査航海（MD179航海）で採取した海底下最大約40mのピストンコア試料を対象に、海底堆積物の間隙水に含まれる水溶性C1化合物の濃度分布について研究した（Yamamoto et al., 2011）。メタノールの濃度は海底直下では検出限界以下であったが、ある深度で徐々に増加する傾向を示した。また、同堆積物における微生物によるメタノール消費活性も示唆された（山本, 2013）。本研究では、さらなるメタノールやホルムアルデヒドの濃度分布を調べるため、次の2つの項目について調査を行った。深さ40mより深い海底堆積物での濃度分布を明らかにすることを目的に、2014年6-7月に日本海東縁の上越沖と秋田・山形沖において実施されたHR14航海で採取した海底堆積物（最深部で海底から約120m）を、異なる海域での濃度分布を明らかにすることを目的に、2014年7月に隠岐周辺海域において実施されたUT14航海で採取した海底堆積物を本研究の分析対象とした。堆積物からスクイーザーを用いて間隙水を採取し、バイアル瓶に取り分けた。分析法はヘッドスペース-GC/MS法である。ほとんどの試料のメタノール濃度は、海底下浅部においては検出限界以下で、ある深度から増加する傾向が見られたが、深度に対して単調増加ではなかった。これらの結果は、山本らの先行研究と整合的であった。一方、隠岐周辺海域の一部のコアでは、浅部試料でもメタノールが検出された。これらの結果から、メタノールは深部からの単純な拡散だけではないこと、同じ表層メタンハイドレート環境の中でも不均一な分布をしている可能性が示された。本研究は平成26年度メタンハイドレート開発促進事業の一環として実施された。

キーワード: 間隙水, 海底堆積物, 水溶性揮発性有機化合物

Keywords: pore water, deep-sea sediment, water-soluble volatile organic compounds

ピストンコアで採取した表層メタンハイドレート断面のラマン分光イメージング Cross section observation of shallow gas hydrates by Raman imaging

谷 篤史^{1*}; 来見 圭祐¹; 蛭田 明宏²; 松本 良²

TANI, Atsushi^{1*}; KURUMI, Keisuke¹; HIRUTA, Akihiro²; MATSUMOTO, Ryo²

¹ 大阪大学・理, ² 明治大学・ガスハイドレート研究所

¹Osaka Univ., Sci., ²Meiji Univ. GHLAB

メタンハイドレートは、メタン分子が水分子により形成された籠構造（ケージ）に取り込まれている包接化合物で、日本近海の海底にも多く分布していることが確認されている（Matsumoto et al., 2011）。砂層の孔隙充填型メタンハイドレートに比べると、表層型ではサイズの大きいメタンハイドレート試料が回収されており（Lu et al., 2011）、X-CTによる3次元観察も進められている（Tani et al., 2013）。そのCT像をよく観察すると、メタンハイドレートと思われる箇所に色の違い（濃淡）が見られた。本研究では、この濃淡が何に起因するのかを明らかにするため、UT13 航海で回収されたメタンハイドレート試料を対象に、X線CT画像による3次元観察と、ラマン分光による分割断面のイメージングを行った。両者の比較から、メタンハイドレートは数ミリ程度の粒として斑状に分布していること、CT像の濃淡の「淡」の部分がメタンハイドレートに、「濃」の部分が氷に対応していることが明らかとなった。本研究は平成26年度メタンハイドレート開発促進事業の一環として実施された。

キーワード: 表層メタンハイドレート, 画像計測, ラマン, X線CT, 分解

Keywords: shallow gas hydrates, imaging, Raman, X-CT, dissociation

上越沖メタンハイドレート賦存海域に生息する生物群集の食物網解析 Analysis of benthic community food web at gas hydrate deposits of Joestu Basin

福田 朱里^{1*}; 幸塚 麻里子²; 沼波 秀樹³; 鈴木 庸平²; 松本 良¹
FUKUDA, Akari^{1*}; KOUDEKA, Mariko²; NUMANAMI, Hideki³; SUZUKI, Yohey²; MATSUMOTO, Ryo¹

¹ 明治大学 研究・知財戦略機構, ² 東京大学 理学研究科 地球惑星科学専攻, ³ 東京家政学院大学家政学部家政学科
¹Organization for the Strategic Coordination of Research and Intellectual Properties, Meiji Univ., ²Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, the University of Tokyo, ³Department of Home Economics, Faculty of Home Economics, Tokyo Kasei-Gakuin University

海底堆積物中では、一般的に、光合成を利用して作られた有機物やその分解生成物に依存した生態系がひろがっている。その一方で、無機化合物（メタンや硫化水素等）の化学反応によりエネルギーを獲得する化学合成生態系の存在が知られている。メタン湧出域では、化学合成生物群集として大型生物（二枚貝、巻貝、甲殻類やハオリムシ）が卓越することがある。化学合成細菌を体内に共生するタイプの生物と化学合成細菌（バクテリアマット）を直接捕食するタイプの生物の2つに分けられる。また、それらの生物を捕食する生物も化学合成生態系の一員となる。日本海のメタン湧出域では、重要な漁業資源であるベニズワイガニが湧水の周りに集まる様子が観られる。また、深海の冷湧水や熱水噴出域でみられる化学合成生物群集の代表種として知られる巻貝のプロバンナの生息が確認されている。しかし、その生態とメタンが生み出す化学エネルギーとの関連性は明らかとなっていない。

そこで本研究では、上越沖メタンハイドレート賦存海域の生物群集の生態系を明らかにするため、カニ、ゲンゲ、バイ、ヨコエビ、ゴカイ等の炭素・窒素安定同位体比を測定し、食物網の解析を行った。炭素と窒素では摂食・同化の際の同位体分別効果が異なるため、捕食者と被食者の安定同位体比を比較することで、栄養起源と栄養段階の解析を行った。

2013年9月23日から30日にかけて、日本海上越沖のメタンハイドレート賦存海域として、海鷹海脚、鳥ヶ首海脚においてスラブガンやクマデを用いて底生生物をサンプリングした。また、MBARI 採泥器を用いて表層0~2.5、2.5~5 cmの堆積物試料のサンプリングを行った。メタン湧出域ではないレファレンスサイトとして上越海丘のサイトでもサンプリングを行った。底生生物試料は船上で解剖し、分析まで冷凍保存した。研究室に持ち帰った試料は、凍結乾燥により粉末状にし、銀製コンテナに秤量後、塩酸蒸気で無機炭素除去、NaOH 蒸気で中和処理を行った。助燃のため、乾燥したサンプルをすず製コンテナで再梱包を行い、同位体比質量分析計 (Flash 2000, Thermo Scientific 社) により炭素および窒素の安定同位体比の測定を行った。表層堆積物試料は、3%塩酸溶液を添加し、ホットプレートの上で脱炭酸処理を行ってから、秤量、梱包を行い、安定同位体比の測定を行った。

その結果、ベニズワイガニとノロゲンゲについて、メタン湧出の影響のないレファレンスサイトとメタンハイドレート賦存海域のシープサイトの両サイトで採取したが、その炭素・窒素安定同位体比の値に有意な違いはなかった。その他に、大型肉食生物のイカや一部のオオエッチュウバイがそれらと近い値を示した。ベニズワイガニについて、イカの捕食や共食いが海底において観察されているが、炭素・窒素安定同位体比の値から、小型甲殻類やプランクトン、懸濁態有機物等が主食と考えられた。つまり、ベニズワイガニはシープに集まる様子が観察されているが、食性はシープ依存ではなく、光合成生態系群集の一員であることが示唆された。

化学合成生物群集の代表種として知られるプロバンナが、シープサイトで採取され、炭素・窒素安定同位体比においてゴカイと近い値を示した。アゴゲンゲはその同位体比からプロバンナやゴカイを捕食していることが示された。実際に、アゴゲンゲの胃内容物の直接観察により、プロバンナを確認しており、プロバンナとアゴゲンゲは捕食-被食関係にあるといえる。プロバンナ、ゴカイ、アゴゲンゲの炭素安定同位体比は、前述した光合成生物群集である肉食動物等に比べて、軽い値を示し、それらは、化学合成細菌からなるバクテリアマットを利用する化学合成生物群集と考えられた。

一方、オオエッチュウバイはサイトによって異なる炭素・窒素安定同位体比を示した。オオエッチュウバイがサイトにより栄養起源と栄養段階が異なる餌を食べていることが示され、幼体、成体での食性の違いよりもサイトによる食性の違いが大きいことが明らかとなった。

今回の炭素・窒素安定同位体比の測定では、胃内容物の直接観察のような調査に比べ、さまざまな種において同様な処理を行い、食物網の解析を行うことができ、メタンハイドレート賦存海域に生息する生物群集がメタンシープに依存しているか否かを明らかにすることができた。

本研究は経済産業省のメタンハイドレート開発促進事業の一環として実施されたものである。

キーワード: メタンハイドレート, 底生生物, 食物網, 安定同位体比

Keywords: methane hydrate, benthic fauna, food web, stable isotope analysis

2014年7K14航海における日本海東縁の海洋上大気ガス濃度分布 Distribution of atmospheric gas concentration in eastern margin of Japan Sea: A preliminary report from the 7K14 cruises

青木 伸輔^{1*}; 小宮 秀治郎¹; 登尾 浩助²; 松本 良³

AOKI, Shinsuke^{1*}; KOMIYA, Shujiro¹; NOBORIO, Kosuke²; MATSUMOTO, Ryo³

¹ 明治大学大学院農学研究科, ² 明治大学農学部, ³ 明治大学研究知財戦略機構

¹Graduate School of Agriculture, Meiji University, ²School of Agriculture, Meiji University, ³Organization for the Strategic Laboratory of Research and Intellectual Properties, Meiji University

Hydrate of natural gas is widely distributed in marine sediments in the eastern margin of Japan Sea. The natural deposits of gas hydrates are estimated to hold higher reserves than known conventional gas reservoirs. An active seepage of gas from the seafloor has previously been reported from gas hydrate fields worldwide. Atmospheric methane (CH₄), major component of seep gases, is an important short-lived climate pollutant. Our objective was to measure the distribution of atmospheric CH₄ concentration over the sea surface of gas hydrate areas along the eastern margin of Japan Sea.

We used the R/V Kaiyo-Maru No.7 (Kaiyo Engineering Co., Ltd., Japan) for the survey in the Oki Trough and offshore Akita-Yamagata (Mogami Trough) from mid April to early June 2014. Continuous measurement of atmospheric CH₄ was performed on the ship using a wave-length-scanned cavity ring-down spectrometer (WS-CRDS) (model G2201-i, Picarro Inc., USA). Air sample was collected from an air intake at the top deck of the ship using an air pump placed in the observation room. To our experience, the ship sailed at approximately 6 knot. Location data were obtained from the nautical GPS.

Observed CH₄ concentration over the sea surface was not uniform in Mogami Trough, while mostly uniform throughout the Oki Trough. In addition, there was a tendency that CH₄ concentration in Mogami Trough was higher than that in Oki Trough.

This research was a part of METI's project entitled "FY2014 Promoting research and development on methane hydrate".

キーワード: 表層型ガスハイドレート, メタンガス, ガス濃度分布

Keywords: shallow gas hydrates, methane gas, distribution of gas concentration

オスモサンプラーによる間隙水の連続採水とその地球化学 Geochemistry of continuous pore water intake by Osmotic Fluid Sampler

尾張 聡子^{1*}; 戸丸 仁¹; 松本 良²
OWARI, Satoko^{1*}; TOMARU, Hitoshi¹; MATSUMOTO, Ryo²

¹ 千葉大学大学院理学研究科, ² 明治大学
¹Chiba university, ²Meiji university

On the Umitaka Spur of the Japan Sea, methane venting on the seafloor has been observed by ROV Hyper Dolphin, its strength and location change in short period. These changes effect on chemical and ecological environment of pore water and shallow sediments, continuous observation of these fluctuations are key to understand the dynamics of gas hydrate system near the seafloor. We have applied an osmotic fluid sampling system (OsmoSampler) from September 2013 to October 2014 to collect pore waters near the seafloor continuously and show the variations of gas and fluid geochemistry associated with the activity of gas venting. Although the concentration of sulfate is lower than that of seawater, it fluctuates for days accompanying small variation of methane concentration. The concentrations of chloride and other major ions also fluctuate near the seawater value. These changes of gas and fluid geochemistry may reflect the change of methane flux and following formation/dissociation of gas hydrates.

This research is a part of METI's project entitled *FY2014 Promoting research and development on methane hydrate*.

Keywords: Gas Hydrate, Methane Flux, SMI

上越海丘周辺のBSRおよびガスハイドレートの分布と3次元速度構造との関係について

3D Seismic Velocity Structures Associated with BSRs and Gas Hydrate Accumulations on Joetsu Knoll in the Japan Sea

酒井 明男^{1*}; 松本 良¹

SAKAI, Akio^{1*}; MATSUMOTO, Ryo¹

¹ 明治大学ガスハイドレート研究所

¹ Gas Hydrate Research Laboratory, Meiji University

Characteristics of BSRs

In the eastern margin of Japan Sea, gas hydrates in shallow sediments are characterized by blanking or gas chimney associated to mounds and pockmarks on the seabed. SadoW 3D seismic survey was conducted by METI offshore Niigata in 2008. 3D seismic data on Joetsu Knoll shows aligned BSR bumps on the ridge characterized by structural and velocity pull-ups associated to seabed morphology initiated mainly by large-scale methane seepage.

In this area, multiple BSRs are commonly observed. BSR map was illustrated for the shallowest. For BSR identification, we prepared the curves of seabed depth vs. thickness of BGHS below seabed as a function of geothermal gradients with seabed temperatures. Estimated BGHS is governed by several unknown factors. BSR shows acoustic impedance change and corresponds to BGHZ or top of free gas. Free gas exists if mass fraction of upward flux of gas exceeds its solubility in liquid. Once fraction is less than its solubility, separation of BGHZ and BGHS occurs.

On the ridge of Joetsu Knoll, aligned BSR bumps are conspicuous and have upward correspondence to mounds and adjacent pockmarks on the seabed, some of which appear to be related to subvertical faults interpreted as venting passes, which show blanking. Pull-up effects of higher velocity above them exaggerate relief of bumps. Along 2D sliced lines, acoustic velocity is estimated by continuous velocity analysis. Zone of higher velocity more than approx. 1700m/s spreads above BSR, which sandwiches relatively lower velocity zone. Below BSR bumps, two types of spreading of lower velocity zones is prominent, i.e., downward and horizontal on strong reflectors.

Blanking has multifold background; intense gas hydrates formation, free gas venting passes and other seismic wave attenuation/scattering phenomena. Important point is that apparent amplitude features are dependent on the frequency bands of respective surveys. It has not been commonly mentioned that amplitude behaviors alone could not rule out others as possible origins. Velocity information is important to reason probable origins. Lower velocities just above BSR show velocity smearing related to resolution limit of the current velocity analysis. Note short scale complex subsurface structure deteriorates the accuracy of velocity estimate in conventional velocity analysis. This shortcoming shall be overcome by more advanced approaches for fine and accurate mapping. Velocity evaluations by FWI as an example are taken for some velocity model inversion.

Seismic line along LWD locations

GR14 LWD survey was conducted in 2014 by METI. On L18 Line 6 of METI SK13 AUV/SBP survey, a 2D sliced seismic line is taken along the line of GR14 sites D1-1 and D10-1 from 3D seismic data and velocity structure map is generated. At site D1-1 for LWD1410, seismic blanking is prominent above and below BSR. Just below BSR, lower velocity compartment is striking and prominent blanking zone above BSR shows higher velocity. At site D10-1 for LWD1409, above and below BSR there are no prominent seismic blanking zones. Just above BSR, laterally spreading higher velocity is prominent.

Synthetic seismograms are computed by invariant imbedding method and compared with seismic data. Its frequency band of synthetics with Ricker wavelet source is adjusted to that of seismic data and amplitude of seismic data is adjusted to synthetic seismogram. Synthetic seismograms of LWD sonic show relatively higher amplitudes in later phases are partly caused by assumed density models and/or possible attenuation mechanism for seismic data. LWD resistivity converted to TWT indicates that estimated BGHZ does not correspond to BSR, which suggests higher LWD sonic velocities and/or probable frequency effects under the assumption of no separation of BGHZ and BSR in these locations and no specific site locality.

We would like to thank the permission of METI/JOGMEC for the usage of SadoW3D data in the current study and publication.

MIS24-13

会場:102B

時間:5 月 28 日 11:00-11:15

キーワード: ガスハイドレート, ブランキング, ガスチムニー, 波動場インバージョン, 上越海丘, 佐渡西方 3 次元地震探査
Keywords: Gas Hydrate, Blanking, Gas Chimney, FWI, Joetsu Knoll, SadoW 3D Seismic Survey

バイカル湖中央湖盆北部の天然ガスハイドレートの特徴 Characteristics of natural gas hydrate retrieved at northern central Baikal basin

八久保 晶弘^{1*}; KHLYSTOV Oleg²; KALMYCHKOV Gennadiy³; 坂上 寛敏¹; 南 尚嗣¹; 山下 聡¹;
高橋 信夫¹; 庄子 仁¹; DE BATIST Marc⁴
HACHIKUBO, Akihiro^{1*}; KHLYSTOV, Oleg²; KALMYCHKOV, Gennadiy³; SAKAGAMI, Hirotoshi¹;
MINAMI, Hirotugu¹; YAMASHITA, Satoshi¹; TAKAHASHI, Nobuo¹; SHOJI, Hitoshi¹; DE BATIST, Marc⁴

¹ 北見工業大学, ² ロシア科学アカデミー陸水学研究所, ³ ロシア科学アカデミー地球化学研究所, ⁴ ゲント大学
¹ Kitami Institute of Technology, ² Limnological Institute, SB RAS, ³ Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, ⁴ Ghent University

Lake Baikal (Russia) is the solitary example of hydrate-bearing area in the environment of fresh water. Gas hydrate samples in sandy turbidites were first obtained at the southern Baikal basin in the Baikal Drilling Project in 1997. Multi-phase Gas Hydrate Project (MHP, 2009-2014), the international collaboration between Japan, Russia, and Belgium, has revealed distribution of gas hydrate in sub-bottom sediment at the southern and central Baikal basins. In the last cruise (MHP-14) we obtained gas hydrate crystals from four new places (Kukuy K-5, Khoboy, Akadem Ridge, and Barguzin) at the central Baikal basin. We report the characteristics of hydrate-bound gases at these sites.

Samples of hydrate-bound gas were obtained onboard and stored in 5-mL vials. We measured molecular and stable isotope compositions of the samples. According to the $C_1/C_2 - C_1\delta^{13}C$ diagram (Bernard *et al.*, 1976), the $\delta^{13}C$ - δD diagram for C_1 (Whiticar, 1999), and the $C_1\delta^{13}C - C_2\delta^{13}C$ diagram (Milkov, 2005), the gas characteristics show the following information:

1) Hydrocarbons at the Khoboy, Akadem Ridge, and Barguzin are microbial origin, and those of Kukuy K-5 is in the field of mixed-gas between microbial and thermogenic gases.

2) In the "Bernard diagram", hydrate-bound hydrocarbons of Kukuy K-5 locate on the mixing line of microbial gas at the Kukuy K-9 and thermogenic gas at the Kukuy K-4, those are the end members at the Kukuy Canyon area.

3) $C_2 \delta^{13}C$ of the hydrate-bound gas at the the Khoboy, Akadem Ridge, and Barguzin are low (less than -50 ‰), indicating microbial C_2 . Microbial C_2 in the hydrate-bound gas has been observed at the Krasnyi Yar and Peschanka P-2 at the southern Baikal basin, and the Ukhan and Unshuy at the central Baikal basin.

4) The site Barguzin locates only 7 km distance from the site Gorevoy Utes, where oil-stained gas hydrate with thermogenic gas was retrieved.

Bernard BB, Brooks JM, Sackett WM (1976) Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth Planet Sci Lett* **31**: 48-54.

Milkov AV (2005) Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: a revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings. *Org Geochem* **36**: 681-70. doi:10.1016/j.orggeochem.2005.01.010

Whiticar MJ (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem Geol* **161**: 291-314. doi:10.1016/S0009-2541(99)00092-3

キーワード: ガスハイドレート, 結晶構造, バイカル湖

Keywords: gas hydrate, crystallographic structure, Lake Baikal

メタンハイドレート解離特性およびゲストガス安定同位体分別に及ぼす細孔効果 Micropore effect on dissociation process of methane hydrate and fractionation of stable isotopes

太田 有香^{1*}; 八久保 晶弘¹; 竹谷 敏²

OTA, Yuka^{1*}; HACHIKUBO, Akihiro¹; TAKEYA, Satoshi²

¹ 北見工業大学, ² 産業技術総合研究所

¹Kitami Institute of Technology, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Gas hydrates are clathrate compounds that the guest-gas molecules are trapped in host-cages composed of water molecules, and are stable at low temperatures and high pressure conditions. Natural gas hydrate exists in the sea bottom sediments off Sakhalin Island (Sea of Okhotsk), those comprised of diatom with many small pores. Sediment particles may affect to formation and dissociation processes of gas hydrate because their small pores change equilibrium pressure of gas hydrate. Isotopic fractionation of guest gas between gas and hydrate phases has been reported (Hachikubo *et al.*, 2007), however, little is known about the effect of micropore on the fractionation of stable isotopes. We conducted calorimetric measurements of methane hydrates (MH) formed with silica-gel pores to investigate thermal properties of MH in the small pores, and measured isotopic difference in methane molecules between MH and residual gas at their formation process.

The silica-gel sample (pore diameter: 15 nm) was dried at 423 K for 24 hours and then adsorbed water in a chamber for three days. Methane hydrates were formed with the adsorbed water in silica-gel pores under high pressure of methane (10 MPa) at 273.2 K. Silica-gel samples with methane hydrate were stored in liquid nitrogen and the residual gas was also sampled. Thermographs of the hydrate sample were obtained by a calorimeter. Stable isotopes (carbon and hydrogen) of hydrate-bound and residual methane were measured by an IRMS.

The thermograph revealed that a broad peak around 173 K and other peaks ranged from 193 K to 203 K corresponded to dissociation of pore and bulk hydrates, respectively. Because the dissociation of hydrate formed ice and plugged the pores, a large endothermic peak appeared in the range from 223 K to 273 K and the internal pressure increased due to dissociation of confined hydrate.

δD of hydrate-bound methane was 6.2-7.2 ‰ lower than that of residual methane in the formation processes, agreed fairly with the result of Hachikubo *et al.* (2007). While there was no difference in the case of $\delta^{13}C$ (Hachikubo *et al.*, 2007), our results showed that $\delta^{13}C$ of hydrate-bound methane was several ‰ higher than that of residual methane, suggesting effect of micropores.

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

キーワード: ガスハイドレート, 細孔, 珪藻, 安定同位体, 同位体分別, 熱分析

Keywords: gas hydrate, micropore, diatom, stable isotope, isotopic fractionation, calorimetry

メタンハイドレート研究開発における物性評価の重要性と東部南海トラフ海域での 圧力コアリングオペレーション Importance of physical property evaluation for methane hydrate R&D and pressure coring- analysis operation

山本 晃司^{1*}; 長尾 二郎²; 藤井 哲哉¹
YAMAMOTO, Koji^{1*}; NAGAO, Jiro²; FUJII, Tetsuya¹

¹ 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構, ² 独立行政法人産業技術総合研究所

¹Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

自然現象であれ、資源開発のための人工的な操作によるものであれ、堆積物中のメタンハイドレートの分解は多孔質媒体中の熱と流体の輸送問題に帰着できる。また、熱の輸送に関しても、移流項の効果が大きいため、流体の移動が大きな影響を与えると予想される。この基本的な物理の問題を複雑にしている要因は、地層が本来的に有する複雑性、これらの輸送問題を支配するパラメータがハイドレート分解によって変化すること、そして、メタンハイドレートを胚胎する軟弱な堆積物の物性が力学的な効果で変化することの3つであると言える。従って、メタンハイドレートからのガス生産技術の研究は、これらの複雑な条件のもとでの水理・熱・力学物性とそれらがどう変化するかを理解することであるとも言える。

メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム(MH21)では、地震探査、物理検層・サンプル取得・原位置試験等を含む掘削調査、室内実験、数値シミュレーション等を通じて、地層中の材料のこれらの物性の値とその分布、それらが分解挙動に与える影響の定量的な評価を、様々な視点で試みてきた。その中でも、実際にメタンハイドレートを含む地質材料を、原位置状態を可能な限り保ったまま取得して分析し、物性値を直接計測することは、特に重要であると言える。

2012年6-7月に、MH21研究コンソーシアムは海洋研究開発機構の地球深部探査船「ちきゅう」を使用して、東部南海トラフ海域の第二渥美海丘のハイドレート濃集区間で、圧力保持型のサンプラーを利用したコアリングを実施し、51m区間から約35mの試料を取得し、その2/3で概ね圧力を保持することができた。

これらの試料は船上で即時解析された上、一部は圧力を保持したまま陸上でよりコントロールされた条件での試験に供された。これらの試験の主眼はハイドレート分解前後の水理及び力学パラメータを取得することであった。また、それらの計測と地質条件の関係が重要なポイントであり、コアの分析から当該地層の形成過程などについて詳細な知見を得ることができた。

これらの研究の一部は日米共同研究として実施された。さらに、その成果は Marine and Petroleum Geology 誌の特集号にまとめられて公表される。本発表では、研究の目的、コアリングの作業、分析の流れについて発表する。

キーワード: メタンハイドレート, 圧力コア, 水理, 力学, 物性

Keywords: methane hydrate, pressure core, hydraulic, mechanics, physical properties

東部南海トラフにおける圧力コアリングで採取された天然ガスハイドレートの結晶学的特徴

Crystallographic features of natural gas hydrates recovered by pressure coring in the eastern Nankai Trough area

木田 真人^{1*}; 神 裕介¹; 渡邊 瑞穂¹; 今野 義浩¹; 米田 純¹; 長尾 二郎¹

MASATO, Kida^{1*}; JIN, Yusuke¹; WATANABE, Mizuho¹; KONNO, Yoshihiro¹; YONEDA, Jun¹; NAGAO, Jiro¹

¹ 産業技術総合研究所

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Natural gas hydrates are crystalline clathrate compounds that natural gas components are incorporated into cage-like frameworks consist of hydrogen-bonded water molecules. Natural gas hydrates are stable under high pressure and low temperature conditions such as deep marine environments. Crystallographic structures of gas hydrates are related to amount of trapped gas or thermodynamically stable condition for natural gas hydrates, which are important to characterize natural gas hydrate reservoirs.

In this study, the crystallographic properties of the natural gas hydrates recovered by pressure coring in the eastern Nankai Trough area were characterized by the spectroscopic analyses. The hydrate-bearing sediments were recovered from the eastern Nankai Trough area during the 2012 JOGMEC/JAPEX Pressure coring operation, aboard the DV Chikyu.

The primary hydrocarbon component is microbial methane for gases released from the hydrate-bearing sediments. The released gas contained trace amounts of ethane and heavier hydrocarbons. NMR and Raman spectroscopic analyses reveal that the crystallographic structure is structure I and the hydration number is 6.1.

This work was supported by funding from the Research Consortium for Methane Hydrate Resources in Japan (MH21 Research Consortium) planned by METI.

キーワード: ガスハイドレート, メタンハイドレート, 炭化水素, 圧力コア, 結晶構造

Keywords: gas hydrate, methane hydrate, hydrocarbons, pressure-coring, crystal structure

圧力コアによるメタンハイドレート胚胎層の浸透率特性解析 Pressure Core Analysis on Permeability of Methane-Hydrate-Bearing Sediments

今野 義浩^{1*}; 米田 純¹; 神 裕介¹; 木田 真人¹; 鈴木 清史²; 藤井 哲哉²; 長尾 二郎¹
KONNO, Yoshihiro^{1*}; YONEDA, Jun¹; JIN, Yusuke¹; KIDA, Masato¹; SUZUKI, Kiyofumi²;
FUJII, Tetsuya²; NAGAO, Jiro¹

¹ 産業技術総合研究所, ² 石油天然ガス・金属鉱物資源機構

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), ²Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JOGMEC)

Permeability is the most important factor affecting the gas productivity of hydrate-bearing sediments. In this study, effective water permeability of hydrate-bearing sandy sediments was measured by core-flooding test. The core samples were recovered under pressure from a methane hydrate reservoir located at the Daini-Atsumi knoll in the Eastern Nankai Trough off the shore of Japan. The cores were shaped cylindrically with liquid nitrogen spray after rapid pressure release and inserted into a core holder to maintain the hydrate phase stable P-T conditions and to apply a near in situ effective stress. The results showed that the effective water permeability in hydrate-bearing sandy sediments was in the range of 1-100 md. After depressurization-induced hydrate dissociation, absolute permeability of host sediments was analyzed. Absolute permeability of sandy host sediments was estimated to be up to 1.5 d. The results indicate that the hydrate-bearing sandy sediments at this location have promising permeability conditions for achieving depressurization-induced gas production. In addition, the change of absolute permeability caused by depressurization-induced gas production was analyzed. It was found that absolute permeability was reduced by the high effective stress and fresh water originating from hydrate dissociation most likely due to the sediment compaction and the clay swelling. Although depressurization is a promising method for the gas production at this location, the results indicate that reservoir formation damage should be considered during long-term gas production.

This study was financially supported by the Research Consortium for Methane Hydrate Resources in Japan (MH21 Research Consortium) to carry out Japan's Methane Hydrate R&D Program conducted by the Ministry of Economy, Trade and Industry (METI).

Keywords: pressure coring, Nankai Trough, turbidite, flooding test, effective permeability, absolute permeability

東部南海トラフ圧力コアリングより得られたメタンハイドレート胚胎堆積土の力学特性

Geomechanical Properties of Methane Hydrate-Bearing Sediments from Pressure Coring at the Eastern Nankai Trough

米田 純^{1*}; 榊井 明¹; 今野 義浩¹; 神 裕介¹; 木田 真人¹; 長尾 二郎¹; 天満 則夫¹
YONEDA, Jun^{1*}; MASUI, Akira¹; KONNO, Yoshihiro¹; JIN, Yusuke¹; KIDA, Masato¹; NAGAO, Jiro¹;
TENMA, Norio¹

¹ 産業技術総合研究所

¹ AIST

Geomechanical properties are essential parameter for methane gas extraction from methane hydrate to achieve safe and secure production. In this study, natural methane gas hydrate-bearing sediments were subjected to triaxial tests using transparent acrylic cell to investigate the strength and stiffness of sediments from deep seabed in the Eastern Nankai Trough. The samples were recovered using pressure coring which is a progressive technology to maintain the pore fluid pressure from in-situ to the laboratory. Triaxial compression test of hydrate-bearing sediments at in-situ pressure conditions were successfully done without any hydrate dissociation. The digital photographs were taken during the tests and the local deformation of sediments was quantified in each 0.1% of axial strain level by image processing technique. From the results, hydrate-bearing sediments showed brittle failure with shear banding as evidenced by the stress-strain softening response. In contrast, hydrate-free sediments showed ductile failure mode. The shear strength increases with hydrate saturation. This result is consistent with the results of synthetic hydrate-bearing sediments. Local strain which was calculated from local deformation showed that there is the distribution in stiffness in each centimeter due to distribution of hydrate saturation. This study successfully demonstrates the use of pressure core samples to investigate geomechanical and geotechnical properties of intact hydrate-bearing sediments at in-situ pressures.

This study was financially supported by the Research Consortium for Methane Hydrate Resources in Japan (MH21 Research Consortium) to carry out Japan's Methane Hydrate R&D Program conducted by the Ministry of Economy, Trade and Industry (METI).

キーワード: 圧力コア, 三軸試験, 強度, 剛性, 画像処理, せん断帯

Keywords: pressure core, triaxial test, strength, stiffness, image processing, shear band

南海トラフから掘削されたハイドレート胚胎コア及び泥層コア試料の熱物性測定 Thermal constants of methane hydrate-bearing sediment and surrounding mud core samples recovered from Nankai Trough well

村岡 道弘^{1*}; 大竹 道香¹; 須々木 尚子¹; 山本 佳孝¹; 鈴木 清史²; 辻 智也³

MURAOKA, Michihiro^{1*}; OHTAKE, Michica¹; SUSUKI, Naoko¹; YAMAMOTO, Yoshitaka¹; SUZUKI, Kiyohumi²; TSUJI, Tomoya³

¹ 産業技術総合研究所メタンハイドレート研究センター, ² 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, ³ 日本大学生産工学部

¹Methane Hydrate Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ²Methane Hydrate Research and Development Division, Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, ³College of Industrial Technology, Nihon University

This study presents measurements of the thermal constants of natural methane-hydrate-bearing sediments samples recovered from the Tokai-oki test wells (Nankai-Trough, Japan) in 2004. To investigate the influence of sediment composition on the thermal properties, the thermal constants of natural hydrate-bearing sediments were measured at 5 °C and 10MPa over a porosity range of $0.41 \leq \psi \leq 0.47$. In this porosity range, the thermal conductivity of natural hydrate-bearing sediments decreased slightly with increasing porosity. The specific heat of the hydrate-bearing sediments was almost constant and independent of porosity. The thermal diffusivity of hydrate-bearing sediment decreased with increasing porosity.

We also used simple models to calculate the thermal conductivity and thermal diffusivity. The results of the distribution model are relatively consistent with the measurement results. In addition, the measurement results are consistent with the thermal diffusivity, which is estimated by dividing the thermal conductivity obtained from the distribution model by the specific heat obtained from the arithmetic mean.

The thermal conductivity of silt soil in the mud layer sample was estimated by the distribution model, the result of which was much lower than that of the sand soil in hydrate-bearing sediment. This suggests that small grains influence the thermal conductivities.

Acknowledgments. This work was financially supported by MH21 Research Consortium for Methane Hydrate Resources in Japan on the National Methane Hydrate Exploitation Program planned by the Ministry of Economy, Trade and Industry.

キーワード: メタンハイドレート, 熱伝導率, 熱拡散率, 比熱, ガスハイドレート胚胎堆積物, ホットディスク法

Keywords: methane hydrate, thermal conductivity, thermal diffusivity, specific heat, gas hydrate-bearing sediment, hot-disk transient method

MH堆積物圧力コアの内部構造可視化に向けたサブサンプリングシステムの開発 Development of pressurized subsampling system for structural imaging of pressured methane hydrate bearing sediments

神 裕介^{1*}; 今野 義浩¹; 長尾 二郎¹
JIN, Yusuke^{1*}; KONNO, Yoshihiro¹; NAGAO, Jiro¹

¹ 産業技術総合研究所

¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

Gas clathrate hydrates (gas hydrates, GHs) are ice-like crystalline compounds consisting of gas and water molecules, in which the gas molecules are stored in a framework of water. GHs exist in oceanic and permafrost sediments; because they are a primary means of storing methane (CH₄), natural GHs are of interest as a potential new energy resource. On March 12, 2013, the first offshore gas production test from the sandy GH layer in the eastern NT area; CH₄ gas productions were produced from the offshore hydrate layer. Here, porosity of GH bearing sediment is a key of gas production efficient from natural gas-hydrate reservoir. Developable natural GHs by conventional gas/oil production apparatus almost exist in unconsolidated sedimental layer. Because sand matrix in GH sediments could have been changed by freezing water in pores in the case of quenched sample, porosity discussed using quenched GH bearing sediment may be over estimated comparing with nature of sediments at in situ condition. Therefore, we developed in situ sub-sampling system for pressured natural GH sediments due to in situ porosity estimation. In this study, we demonstrated sub-sampling from an artificial GH sediment and confirmed sub-sampling results through micro-imaging.

This work was supported by funding from the Research Consortium for Methane Hydrate Resources in Japan (MH21 Research Consortium) planned by the Ministry of Economy, Trade and Industry (METI), Japan.

キーワード: 圧力コア, メタンハイドレート, X線CT
Keywords: Pressurized core, Methane hydrate, X-ray CT

東部南海トラフから採取されたハイドレート堆積物の粒度分布と鉱物組成 Characterization of grain-size distribution and mineral composition of hydrate-bearing sediments in the Nankai Trough

皆川 秀紀^{1*}; 伊藤 拓馬¹; 江川 浩輔¹; 金子 広明¹; 野田 翔兵¹; 藤井 哲也²; 長尾 二郎¹
MINAGAWA, Hideki^{1*}; ITO, Takuma¹; EGAWA, Kosuke¹; KANEKO, Hiroaki¹; NODA, Shohei¹;
FUJII, Tetsuya²; NAGAO, Jiro¹

¹ 産総研メタンハイドレート研究センター, ² 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構
¹MHRC/ AIST, ²JOGMEC

Gas hydrate-bearing sediments taken by a hybrid pressure coring system (Hybrid PCS corer) were recovered from the eastern Nankai Trough region at the AT-1 well during the 2012 JOGEMC/JAPEX Pressure coring operation using D/V Chikyū. The recovered sediments are mainly composed of the unconsolidated sand and mud alternation layers, which can be interpreted as turbidite and hemi-pelagic mud, respectively. Gas hydrates accumulated in unconsolidated sands as a pore-filling morphology. The purpose of our study is to prepare the standard samples, which represent the sedimentary features such as grain size and mineral composition in the eastern Nankai Trough sediments. For preparing the standard sample appears to be important for laboratory experimental studies such as physical properties from the engineering point of view.

Using the gas hydrate-bearing sediments, the sedimentary features such as grain size and mineral composition were analyzed systematically. Based on this grain size distribution data, we categorized typical three kinds of standard samples: silty sand, sandy silt, and clayey silt, respectively. As a result of mineral composition analysis of sediment measured by X-ray diffraction (XRD), the bulk mineral compositions are characterized by 10 compositions, i.e., the quartz, hornblende, feldspars (orthoclase, Plagioclase), pyrite, smectite, kaolinite, calcium carbonate, chlorite, and mica. These mineral compositions are strongly correlated with grain size features such as median or mean sizes. According to the above results, we prepared typical three kinds of standard samples, and measured pore-size distribution and permeability features using the nuclear magnetic resonance (NMR) method. In the presentation, we will compare with those physical features between standard samples and natural sediments from the eastern Nankai Trough.

This work was financially supported by the Research Consortium for Methane Hydrate Resources in Japan (MH21 Research Consortium) of the National Methane Hydrate Exploitation Program planned by the Ministry of Economy Trade and Industry (METI).

Keywords: Nankai Trough, gas hydrate sediments, grain size, mineral composition, sediment core, standard sample

東部南海トラフ、第二渥美海丘における試験前後のCMR検層解析 CMR log analysis of the First Offshore Production Test at Daini-Atsumi knoll in the eastern Nankai Trough

小寺 貴士^{1*}; 藤井 哲哉¹; 鈴木 清文¹; 高山 徳次郎¹

KOTERA, Takashi^{1*}; FUJII, Tetsuya¹; SUZUKI, Kiyofumi¹; TAKAYAMA, Tokujiro¹

¹ 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構

¹ Japan Oil, Gas and Metals National Corporation

As preparatory drilling operations for the first offshore methane hydrate(MH) production test, monitoring wells (AT1-MC and AT1-MT1) and the upper part of production well (AT1-P) were drilled in FY2011. To confirm methane hydrate bearing circumstances, logging while drilling (LWD) and wireline logging (WL) were performed in AT1-MC. The production test was started on March 12, 2013. After a large amount of sand was produced on March 18, the production test was closed. During well-abandonment operations in August 2013, two LWD wells (AT1-LWD1 and AT1-LWD2) were drilled around the AT1-P, and open-hole WL were performed at the two wells.

The objectives of this study are to understand the characteristics of MH reservoirs and to confirm dissociation behavior of MH in the offshore production test field by analyzing logging data acquired in the wells that of AT1-MC, LWD1 and LWD2, especially CMR(Combinable Magnetic Resonance; principle is same as Nuclear Magnetic Resonance) logging data. In AT1-MC, we acquired CMR data before the Test. In AT1-LWD1 and LWD2, we acquired CMR data after the Test.

CMR can measure T2 relaxation time, which indicates the amount of proton. But it can not measure rigid proton like in the ice, also included in MHs. This feature is usable to estimate MH dissociation behavior. Because, if the MH dissociate, water volume increase in the sediment. It may cause the change of T2 distribution that T2 relaxation time shifts to the longer time and the peak of T2 distribution increases. In addition, T2 distribution includes pore size information that short T2 relaxation time correspond to smaller pore and long relaxation time correspond to larger pore. Therefore, we might be able to discuss dissociation behavior.

In this study, we compared log plot of AT1-MC, LWD1 and LWD2. We can confirm some T2 distribution shift to the longer relaxation time in MH-bearing sandy layer in the AT1-LWD1, LWD2. Then, to observe the details, we separate the relaxation time to 8 bins. As a result of comparison of T2-mean(T2 logarithmic mean) in the each bin, T2-mean shift particularly observed in short relaxation time interval. The T2-mean of short relaxation time about AT1-LWD1 and LWD2 is longer than AT1-MC. It probably indicates dissociation of MH.

This study is a part of the program of the Research Consortium for Methane Hydrate Resource in Japan (MH21 Research Consortium).

キーワード: メタンハイドレート, NMR

Keywords: Methane Hydrate, NMR

密度構造で見た第二渥美海丘の砂層孔隙充填型メタンハイドレート胚胎層 Density structure of the pore-filling-type methane-hydrate reservoir at the Daini?Atsumi Knoll, Central Japan

鈴木 清史^{1*}; 小松 侑平¹; 藤井 哲哉¹; 高山 徳次郎¹

SUZUKI, Kiyofumi^{1*}; KOMATSU, Yuhei¹; FUJII, Tetsuya¹; TAKAYAMA, Tokujiro¹

¹ メタンハイドレート研究開発グループ, 独) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構

¹ Technical Research Center, Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JOGMEC/TRC)

メタンハイドレートからの天然ガス生産は浸透率に影響されるが、これらは岩層に大きく影響される。岩層とその物性を把握することは、このような生産時の挙動について、それからメタンハイドレート胚胎のメカニズムの解釈に大変重要である。しかし、砂層の孔隙充填型のメタンハイドレートは未固結堆積物の孔隙間に生成されていることもあり、物性の把握が極めて難しかった。

第二渥美海丘でのメタンハイドレートからのガス生産に先立って行われた掘削同時検層やコアリングを通し、このメタンハイドレートを胚胎する区間とその上位層の密度について検討した。掘削同時検層で得られた密度検層とキャリパーログの結果を注意深く検討した結果、孔径拡大の影響を取り除くことに成功し、コアデータと良い相関を得ることができた。補正された密度検層の結果から、堆積物の岩相毎に密度の深度毎の変化傾向に違いがあることが見出された。すなわち、堆積ファシスごとに圧密傾向が異なることが見出された。

キーワード: メタンハイドレート, 掘削同時検層, 密度検層, 孔径拡大, 岩相, 堆積ファシス

Keywords: Gas hydrate, Logging-while-drilling (LWD), Density log, Borehole enlargement, Sedimentary facis

日本周辺海域のメタンハイドレート資源量評価 Resources assessment of methane hydrates in offshore surround Japan

小林 稔明^{1*}

KOBAYASHI, Toshiaki^{1*}

¹ 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構

¹ Japan Oil, gas and Metals National Corporation

JOGMEC は、メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム (MH21) の資源量評価グループの一員として、日本周辺海域のメタンハイドレート (以下、MHs) 資源量評価を行っている。

JOGMEC 保有の物理探査船「資源」により取得された二次元/三次元地震探査のマイグレーション断面の震探解釈を行い、MHs 賦存の指標となる海底疑似反射面 (以下、BSR) の分布、MHs 賦存の鍵層となる砂層の分布、そして、BSR 直上の砂層中の特徴的な強振幅反射波群に着目して MHs の抽出を行っている。また、MHs は高速度に対比されることがこれまでの知見として得られていることから、高密度速度解析を実施している二次元地震探査測線あるいは三次元地震探査エリアでは、その速度解析断面上の高速度異常との対比も行っている。

今回紹介する事例は、試錐情報のない三次元地震探査エリアでの震探解釈実施例である。

本スタディーエリアの特徴は、マイグレーション断面上の連続する反射波から、幾重にもうねる褶曲構造を示していることである。また、大きな落差はないが、断層によると思われる反射波のギャップも見られる。高密度速度解析断面からは、BSR を境とする明瞭な速度のコントラスト、BSR 直上の高速度異常が確認できる。

三次元地震探査のマイグレーション断面の震探解釈結果から、マルチプルの砂の流れが推定され、それぞれが異なる時代、異なる堆積環境を示していることが考えられる。また、それらの振幅強度及び、高密度速度解析断面上の速度分布から、砂の不均質性 (粒度及び、砂/泥比の違い) が示唆される。高密度速度解析断面上では、BSR 直上の砂層中に特徴的な高速度異常が見られるが、これらは、砂層中であること、BSR の直上であること、そして、高速度異常であることから、MH s であると推定している。

以上のように、試錐により確認はされていないが、地震探査のマイグレーション断面の震探解釈、高密度速度解析断面の速度分布から予察的に MH s の分布が推定できる。そして、今後の試錐計画の策定に有益な情報になることが期待できる。今回は、三次元地震探査実施エリアの例であるが、二次元地震探査測線でも同様な解釈を行うことにより、三次元地震探査実施計画の策定資料となる。

キーワード: メタンハイドレート, 三次元反射法地震探査, 高密度速度解析

Keywords: Methane hydrate, 3-D seismic reflection survey, High density velocity analysis

ASR 法による第 1 回メタンハイドレート海洋産出試験地域の応力評価 In-situ stress analysis using the anelastic strain recovery (ASR) method at the first offshore gas production test site

長野 優羽^{1*}; 林 為人²
NAGANO, Yu^{1*}; LIN, Weiren²

¹ 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構, ² 独立行政法人海洋研究開発機構高知コア研究所

¹Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, ²Kochi Institute for Core Sample Research, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

東部南海トラフに位置する第 1 回メタンハイドレート海洋産出試験地域の海底面下 265~313m から採取したコアを用いて、ASR 法による応力評価を実施した。船上での ASR 測定の結果、対象深度の応力は正断層型応力場であることが示唆された。同じコアを用いて実験室にて K0 圧密および除荷によるキャリブレーション試験を実施し、ASR 法の妥当性の検討を行った。

キーワード: 原位置応力, ASR 法, 未固結層, K0 圧密

Keywords: In-situ stress, Anelastic strain recovery method, Unconsolidated formation, K0 consolidation

画像解析法による砂の粒度分析について Grain size analysis of sands by an optical microscopy/digital image method

木村 匠^{1*}; 伊藤 拓馬²; 金子 広明³; 皆川 秀紀⁴
KIMURA, Sho^{1*}; ITO, Takuma²; KANEKO, Hiroaki³; MINAGAWA, Hideki⁴

¹ 産業技術総合研究所メタンハイドレート研究センター貯留層特性解析チーム, ² 産業技術総合研究所メタンハイドレート研究センター貯留層特性解析チーム (現・地球環境産業技術研究機構), ³ 産業技術総合研究所メタンハイドレート研究センター貯留層特性解析チーム, ⁴ 産業技術総合研究所メタンハイドレート研究センター貯留層特性解析チーム

¹Reservoir Modeling Team, Methane Hydrate Research Center, AIST, ²Reservoir Modeling Team, Methane Hydrate Research Center, AIST (Now at RITE), ³Reservoir Modeling Team, Methane Hydrate Research Center, AIST, ⁴Reservoir Modeling Team, Methane Hydrate Research Center, AIST

Grain size is a fundamental property of earth materials. However, no two of the many techniques yield a consistent measurement of this property; thus, elucidating the relationships among different methods is valuable for understanding what constitutes grain size. This study compares the grain size distributions analyzed by optical microscopy/digital image (Morphologi G3 instrument (Malvern Ltd; the UK)) and those analyzed by laser diffraction. In most of the investigated samples, the size distributions obtained by both methods were very similar. However, a shift toward a coarser grain-size distribution was observed in the optical microscopy analysis of finer sand samples, and the frequency distribution was broadened. The fractions of sand and silt size fractions were also consistent between the two methods, but optical microscopy indicated a smaller clay size fraction than the laser diffraction method. The median particle size (30 – 200 μm) was similar in both methods. The standard deviation was lower in the optical microscopy method than that in the laser diffraction method. We conclude that optical microscopy is a useful technique for determining the grain size distribution. Additionally, we investigated the particle shape and particle size in the experimental fault formed by ring-shearing test. This study is financially supported by METI and Research Consortium for Methane Hydrate Resources in Japan (the MH21 Research Consortium).

キーワード: 粒度分析, 画像解析法, レーザー回折法, 砂, リングせん断

Keywords: grain size analysis, digital image method, laser diffraction method, sand, ring-shear test

HR14 RC1403-7 から得られた塊状ガスハイドレートに伴う礫 Gravels Associated with a Massive Gas Hydrate Obtained from HR14 RC1403-7

内田 隆^{1*}; 千葉 明日香¹; 松本 良²

UCHIDA, Takashi^{1*}; CHIBA, Asuka¹; MATSUMOTO, Ryo²

¹ 秋田大学大学院工学資源学研究科地球資源学専攻, ² 明治大学ガスハイドレート研究所

¹Akita University, ²Meiji University

日本海東縁海鷹海脚において、JOGMEC 所属の海洋資源調査船「白嶺」で掘削した HR14 の RC1403 (Sec. 7) では、厚さ 20cm 以上の未固結な礫層が厚さ 13cm 以上の塊状ガスハイドレートの上に認められた。この礫層から 1100 + 個の礫を回収し、各礫について長径、短径、短径/長径比、円磨度 (5 ランク)、球形度 (4 ランク) の測定のほか、岩質および色を調査した。

礫径はほぼ中礫 (平均 8.29mm) であり、灰白色から暗灰色の石灰質泥岩のみからなる。円磨度と球形度のきわめて良い円礫 (長径/短径比平均 0.765) を主とする。礫径分布の積算曲線を確立プロットしたところ、ほぼ 1 本のセグメントとなり正規分布を示すことから、エネルギーの強い流れによって供給されたことが示唆される。

礫層の上位層および塊状ガスハイドレート層の下位層は未回収であったため、礫層の層位関係は不明である。また、下位の塊状ガスハイドレートの上部 10cm 程度まで同様な礫が含有されているように見えたが、礫径分布は礫層本体とほぼ同様であった。ガスハイドレート生成時に上位の礫層の一部を取り込んだものか、またはコアバレルの縁周辺に多く認められたことから掘削によって未固結な礫がハイドレート中に押し入れられた可能性もあるかも知れない。礫はすべて石灰質泥岩であり、色も明～暗灰色であり、異種礫は認められなかった。これらの堆積の場と起原については現在検討中である。

本研究は平成 26 年度経産省メタンハイドレート開発促進事業の一環として実施されたものである。

キーワード: ガスハイドレート, 日本海, 礫

Keywords: gas hydrate, Japan Sea, gravel

日本海東縁に分布する海底下泥質堆積物の孔隙特性と初期続成作用: MD179・HR14 Pore Characteristics and Early Diagenesis of Muddy Sediments below the Sea Floor in the Eastern Margin of Japan Sea

堀内 瀬奈^{1*}; 内田 隆¹; 松本 良²

HORIUCHI, Sena^{1*}; UCHIDA, Takashi¹; MATSUMOTO, Ryo²

¹ 秋田大学大学院工学資源学研究科地球資源学専攻, ² 明治大学ガスハイドレート研究所

¹Akita University, ²Meiji University

2010年に実施したMD179航海で採取した、#3296、#3299、#3304、#3308、#3313、#3317、#3320 および#3325の堆積物コア試料について、孔隙率と孔径分布を測定しそれらの深度変化を検討した。また、2014年に実施した白嶺航海(HR14)で採取されたコア試料のうち、RC1405、RC1407 および RC1408 について孔隙率と孔径分布を測定し同様の検討を行った。

これらのコア試料は暗緑灰色～オリーブグレイの色を呈し、シルト～粘土サイズ堆積物からなる。顕微鏡観察の結果、石英や長石などの碎屑粒子のほかに#3304(海鷹海脚中央)と#3299(海方海脚東方)のコア試料に有孔虫(大きさ0.2～0.4mm)が確認できた。また、いずれのコア試料でも珪藻およびその破片が多いことが確認できた。珪藻は、形が保存されたものもあったが、ほとんどが破片状のものであった。#3299(海鷹海脚東方)、#3304(海鷹海脚中央)および#3317(上越海丘南方)のコア試料では、極細粒の砂質堆積物が確認できた。また、各サイトおよび深度の大きな変化はないが、珪藻やフランボイダル黄鉄鉱が特徴的に産している。

孔隙率測定では、ほとんどのコア試料で孔隙率は深度が深くなるにつれて、やや減少あるいは大きな変化が見られないといった結果が多い中で、#3304とHR14のRC1407においては深度につれて孔隙率がやや増加する傾向が確認できた。この現象については、有孔虫をはじめ珪藻、フランボイダル黄鉄鉱の含有量と産状に注目して、引き続き検討中である。

本研究はMH21メタンハイドレート・プロジェクトおよび平成26年度経産省メタンハイドレート開発促進事業の一環として実施されたものである。

キーワード: 日本海, ガスハイドレート, 泥質堆積物, 続成作用, 埋没続成

Keywords: Japan Sea, gas hydrate, muddy sediment, diagenesis, burial diagenesis

最上トラフで採取された HR14-RC1408 コア試料に含まれる浮遊性・底生有孔虫殻の安定同位体組成変動と堆積年代 Oxygen and carbon isotope records of foraminifera and depositional age from HR14-RC1408 core, Mogami Trough

石浜 佐栄子^{1*}; 大井 剛志²; 秋葉 文雄³; 須貝 俊彦⁴; 角和 善隆²
ISHIHAMA, Saeko^{1*}; OI, Takeshi²; AKIBA, Fumio³; SUGAI, Toshihiko⁴; KAKUWA, Yoshitaka²

¹ 神奈川県立生命の星・地球博物館, ² 明治大学ガスハイドレート研究所, ³ (有) 珪藻ミニラボ, ⁴ 東京大学大学院新領域創成科学研究科自然環境学専攻

¹Kanagawa Prefectural Museum of Natural History, ²Gas Hydrate Research Laboratory, Meiji University, ³Diatom MiniLab,

⁴Graduate School of Frontier Science, The University of Tokyo

日本海は周囲を浅い海峡で囲まれていることから、第四紀後半には汎世界的な海水準変動の影響によって、劇的な海洋環境の変化を受けている。例えば最終氷期極相期 (Last Glacial Maximum, LGM) には、海水準の低下によって日本海がほぼ閉塞され、表層水の低塩分化による鉛直循環の停止と底層の強還元環境化が起こったと推定されている。現在の日本海は対馬暖流 (Tsushima Warm Current, TWC) の流入と、対馬暖流を起源とする日本海独自の底層水 (日本海固有水; Japan Sea Proper Water, JSPW) の存在が特徴的であるが、過去の海水準変動は、対馬海峡を通る海流の強弱や日本海固有水の形成などにも影響を及ぼしてきたと考えられる。

有孔虫は、水塊の変化を反映して群集が変化し、また殻の炭酸カルシウム中に当時の海水組成の情報を記録していることから、海洋環境の復元に有効である。これまで、日本海における有孔虫殻の同位体比に関する研究は数多く行われてきたが (Oba *et al.*, 1991; Crusius *et al.*, 1999; Domitsu and Oda, 2006; Lee, 2007; Kido *et al.*, 2007 など)、最終氷期以降の変動に焦点を当てた研究事例が多く、10 万年以上の長期にわたって底生・浮遊性有孔虫の双方を対象に研究を行った事例はあまりない。また近年の調査により、日本海東縁の上越沖や最上トラフなどに表層型ガスハイドレートが分布していることが次第に明らかになってきたが (松本ほか, 2009 など)、過去の海水準変動がハイドレートの分布にどのような影響を及ぼし、ハイドレートの分解活動が海洋環境の変化にどのように影響を与えてきたのかなどについては、まだ明らかになっていない。そこで、2014 年の白嶺 HR14 航海において最上トラフで採取された 1 コア (RC1408: 水深約 830m、掘削長 48m) を用いて、浮遊性・底生有孔虫殻の安定同位体組成変動からみた堆積年代と海洋環境変動について推定を行った。

HR14-RC1408 コアから、乾燥重量 10-30 g 程度の試料を深度 30-70 cm 間隔で採取し、凍結乾燥後に水洗した残さに含まれる有孔虫の拾い出しを行った。拾い出しにあたっては、幼体の影響を避けるためふるいをを用いて 150 μ m 以上の大きさの個体のみを選別した。これらの個体から殻表面および内部の不純物を除去したうえで、90 $^{\circ}$ C のリン酸と反応させ、高知大学海洋コア総合研究センターの安定同位体比質量分析計 IsoPrime (GV instruments 社製) を用いて、単一種の浮遊性・底生有孔虫殻の同位体組成を測定した。

有孔虫の同位体組成および群集の特徴は上越沖の MD179-3312 コア (Ishihama *et al.*, 2014) とともに良く対比され、その変動から海洋同位体ステージ (MIS) 1-9 に相当すると推定することができた。これは 14 C 年代およびテフラから得られた年代値や、TL 層準、珪藻群集解析結果とも調和的である。MIS 1, 5e, 9 の温暖期のピークに相当すると考えられる層準では、対馬暖流の流入を示唆する温暖種の *Globigerinoides ruber* や *Neoglobobulimina incompta* (dextral)、*Globigerina bulloides* (thin-walled form) が産出するとともに、浮遊性有孔虫殻の $\delta^{18}\text{O}$ 値が減少し、底生有孔虫殻の $\delta^{18}\text{O}$ 値および $\delta^{13}\text{C}$ 値がやや減少している。これらの 3 層準では、現在と同様の高海水準期であり、対馬海峡を通過して対馬暖流が流入していたと推定できる。MIS 2 および MIS 6 の氷期極相期と推定される層準では、浮遊性有孔虫殻の $\delta^{18}\text{O}$ 値が $\Delta = -3$ ‰ ほど減少するが、これは従来の研究と整合的な結果であり、表層水の低塩分化による影響をあらわすと解釈できる。MIS 4-5e および MIS 6-8 周辺の層準では、*G. bulloides* が貧産となる層準があるが、これらは過去のデータとも整合的であり (Kido *et al.*, 2007; Khim *et al.*, 2007; Ishihama *et al.*, 2014)、何らかの表層環境の変動を表していると考えられ、今後対比のための補助データとなり得る可能性がある。今後、メタン湧出域に特徴的とされている *Rutherfordoides cornuta* (秋元ほか, 1996) が確認された層準 (大井ほか, 2015) 周辺について、更に詳しく分析を進める予定である。

本研究は「経済産業省メタンハイドレート開発促進事業」の一環として実施されたものである。また同位体組成の測定は、高知大学海洋コア総合研究センター共同利用研究 (採掘番号 14A010, 14B008) のサポートにより遂行された。

キーワード: 日本海, 浮遊性有孔虫, 底生有孔虫, 酸素同位体, 炭素同位体, ガスハイドレート

Keywords: Japan Sea, planktonic foraminifera, benthic foraminifera, oxygen isotope, carbon isotope, gas hydrate

第四紀後期の日本海東縁におけるメタン関連種 *Rutherfordoides cornuta* の産出 Late Quaternary occurrences of methane-related species, *Rutherfordoides cornuta*, in the eastern margin of the Japan Sea

大井 剛志^{1*}; 石浜 佐栄子²; 角和 善隆¹; 松本 良¹
OI, Takeshi^{1*}; ISHIHAMA, Saeko²; KAKUWA, Yoshitaka¹; MATSUMOTO, Ryo¹

¹ 明治大学ガスハイドレート研究所, ² 神奈川県立生命の星・地球博物館

¹Gas Hydrate Research Laboratory, Meiji University, ²Kanagawa Prefectural Museum of Natural History

研究背景

底生有孔虫は底層水や海底堆積物組成のさまざまな変化に適応して棲み分けしており、日本海では外洋と大きく異なる日本海固有水塊に対応する膠着質群集の存在や第四紀後期の劇的な環境変動に対応した貧酸素種群の変遷が特徴的である。一方、日本周辺の深海底に複数存在するメタンバブル湧出域ではバクテリアや大型生物などが特殊な底生生態系を形成しているため、底生有孔虫種の中にも特異な種が存在することが予想される。*Rutherfordoides cornuta*は相模湾の冷湧水に伴う間隙水のメタン濃度と相関がある(秋元ほか, 1996)とされ、北西太平洋のいくつかの海域から生息しているが、現在の日本海からは生息が確認されていない(的場・中川, 2009)。このことから、本種はメタン濃度のほかにも日本海固有水という低温で特殊な深層水の存在が関わっているのかもしれない。それに対して、日本海上越沖海鷹海脚域の最終氷期最盛期(LGM)にあたる約2万年前前後(27-17 ka)では、*R. cornuta*の近縁種である*Rutherfordoides rotundata*が産出することが報告されている(中川ほか, 2009)。このことは、底生有孔虫殻の炭素同位体組成の異常(竹内ほか, 2007)などに対応しており、海水準低下に伴うメタンハイドレートの不安定化とメタン湧出が海底で起きていたことを表している(松本ほか, 2009; 中川ほか, 2009)。

研究目的

筆者らは、上越沖のみならず隠岐島周辺域や飛鳥西方域などの日本海の様々なメタンハイドレート胚胎域において得られた堆積物から抽出した有孔虫化石群集を分析し、これらから*R. rotundata*でなく複数の*R. cornuta*の産出を確認した。本発表では、これまで確認された*R. cornuta*の産出域や産出年代に基づき、それぞれの海域におけるハイドレートの成長や分解と関連した特異な地質環境解析を説明する。

試料と年代

研究試料は、上越沖海鷹海脚 MD179-3304 と隠岐トラフ西方域 UT13-PC1303 と最上トラフ北方域 HR14-RC1408 の3海域で採取された堆積物コアである。それぞれの堆積年代は、放射性炭素年代(¹⁴C)・安定酸素同位体比イベント年代・テフラ年代・TL層の下限年代に基づいて求められた。

研究成果

*R. cornuta*の産出は3海域の堆積物コアすべてから確認され、それぞれの堆積年代は約25-28kaの範囲のLGM初期となる。その後(上位)に分布する厚い暗色のTL-2層では、激減する底生有孔虫個体数からほとんどの底生有孔虫種が生息できない特異な無酸素環境が支持される一方、*R. cornuta*や*R. rotundata*の産出からメタン湧水が持続していたことが示唆される(中川ほか, 2009)。このことから、LGMの日本海では、隠岐トラフ西方～海鷹海脚～最上トラフ北方における胚胎海域でハイドレートの分解に伴うメタン湧出イベントがそれぞれほぼ同時期に起きていた可能性が高まった。

加えて、最上トラフ北方のRC1408で得られたMIS6やMIS8の低海水準期試料からも、底生有孔虫組成の詳細な分析を行い、メタン湧出との関連性について議論する予定である。

謝辞

MDコアはMH21のプロジェクトの一部として、HR14コアは「平成26年度経産省メタンハイドレート開発促進事業」の一環として、それぞれ実施・採取されたものである。?

キーワード: 海水準低下, 底生有孔虫, メタンハイドレート, 最終氷期, メタン湧水, *Rutherfordoides*

Keywords: fall of sea level, benthic foraminifera, methane hydrate, last glacial maximum, methane seep, *Rutherfordoides*

日本海最上トラフ RC1408 コアの全有機炭素・全窒素の含有率と安定同位体比を用いた古環境復元

Paleoenvironmental change elucidated from the total organic carbon concentration and stable isotope from Mogami trough

ト部 輔^{1*}; 公文 富士夫²

URABE, Tasuku^{1*}; KUMON, Fujio²

¹ 信州大学大学院総合工学系研究科, ² 信州大学理学部物質循環学科

¹Faculty of Science, Shinshu university, ²Department of Environmental Sciences, Faculty of Science, Shinshu University

本研究は、日本海堆積物に残された有機炭素・全窒素量の時間的・空間的な分布の把握を行い、併せて生物生産性を支配した日本海の環境変遷の解明を試みている。日本海の新潟県上越沖から採取された堆積物コアの全有機炭素 (TOC: total organic carbon) の含有率の変動が、過去 13 万年にわたって北半球高緯度地域の数百年周期の気候変動と非常によく一致することが明らかになってきた (Urabe et al. 2014)。そこで新たに最上トラフから採取された RC1408 コアの全有機炭素 (TOC)・全窒素 (TN: total nitrogen) の含有率と安定同位体比を高時間分解能で測定した。RC1408 コアの TOC 含有率は、気候が温暖な間氷期・亜間氷期に 1.5~2% と高く、寒冷な氷期・亜氷期に 0.8% と低いという結果であった。TOC の安定同位体比は、間氷期において -23.1~-21.3 ‰ と高い値を示し、氷期には -25.7~-24.7 ‰ と低い値を示した。

2.9~9.8 ka の完新世中期から後期は、1.5~1.9 % と比較的高い TOC 含有率から、海洋表層における生物生産が活発であったことが示される。これは、完新世の温暖な気候下で夏季アジアモンスーンが活発化し、東シナ海の富栄養な沿岸水塊が、黒潮・対馬暖流によって、対馬海峡を介して流入したことに起因すると考えられる (Tada et al. 1999; Urabe et al. 2014)。また、6.0~9.8ka にかけての C/N 比の減少と、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の上昇は、海水準が最も高くなった 6.0ka に向かって、TOC に対する、海洋表層の植物プランクトンを主とする海洋源有機物と陸上植物を主とする陸源有機物の寄与率が変化し、海洋源有機物の寄与が高まり、そして、6.0ka 以降は、現在の海洋環境に移行したことが示唆される。11.0~12.2 ka の TL1 にあたる層準では、TOC 含有率の急上昇と、比較的高い C/N 比、比較的低い $\delta^{13}\text{C}$ 値から、陸上有機物の流入が増加したことも示唆されるが、依然として海洋源有機物の値に近いこと、主には海洋表層の生産性が急激に増加したことに起因すると考えられる。そして、この海洋表層における高い生物生産が、海底へ沈降する有機物フラックスを増加させ、有機物分解による底層水の酸素消費が増加し、底層水が還元化したために、TL1 のラミナが形成されたと考えられる。最終氷期極相期 (LGM: Last Glacial Maxima) から完新世への移行である最終退氷期には、アジアモンスーンの活発化や栄養塩の流入によって、日本海表層の生物生産が急激に増加したと考えられる (Tada et al. 1999; Urabe et al. 2014)。同時に $\delta^{13}\text{C}$ 値も、急激に上昇していることから海洋の生物生産が急激に増加したことが支持される。LGM にあたる 16.2~27.5 ka では、-25 ‰ 程度の最も低い $\delta^{13}\text{C}$ 値と 0.8~1.1 % の最も低い TOC 含有率から、海洋の生物生産は非常に少なく、全有機炭素に対する陸上有機物の寄与が比較的增加していたが、その流入量自体は小さかったことが示唆される。本研究は、経済産業省のメタンハイドレート開発促進事業の一環として行われたものである。

キーワード: 古環境変動, 第四紀, 日本海, 有機炭素, 安定同位体

Keywords: Paleoenvironmental change, Quaternary, Japan sea, organic carbon, stable isotope

飛騨山脈北部及び日本海上越沖のNi・Cr含有率の時空間分布からみた最終間氷期以降の堆積物輸送変動 Sediment transportation changes based on spatiotemporal variations of Ni and Cr in the Hida range and off-Joetsu area.

古川 理央^{1*}; 須貝 俊彦²; 松本 良³
FURUKAWA, Rio^{1*}; SUGAI, Toshihiko²; MATSUMOTO, Ryo³

¹ 東京大学大学院新領域創成科学研究科 (現 独立行政法人産業技術総合研究所), ² 東京大学大学院新領域創成科学研究科, ³ 明治大学 研究・知財戦略機構 ガスハイドレート研究所

¹Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo (current AIST), ²Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo, ³Gas Hydrate Research Laboratory, Organization for the strategic Coordination, Meiji University

日本海東縁の海底堆積物には、日本列島起源の堆積物が多量に含まれていると考えられる。陸源物質の輸送・堆積過程の解明は、メタンハイドレート含有層の形成環境を理解するうえで重要である。日本海東北沿岸の堆積物中のNi・Crの主要供給源は姫川流域周辺に限定されることから(今井ら, 2010)、堆積物のNi・Cr濃度の時間変化をもとに、姫川流域から供給される物質輸送の歴史を復元できる可能性がある。細粒な河川供給物は海底谷だけでなく海脚にも連続的に堆積していると考えられる。本研究では、姫川河口から数10~300km離れた海脚で掘削された3本のボーリングコア堆積物に含まれるNi・Cr濃度の最終間氷期以降の変化を明らかにした。さらに、姫川を含む北陸の主要河川の河床堆積物、上越海岸堆積物のNi・Cr濃度の空間分布を求め、飛騨山脈から日本海への物質輸送の時空間変動を検討した。

本研究では、上越沖の大陸棚に近接する水深約1000mの海脚で得られたMD179-3296(姫川河口からの距離約45km)コアと同3312コア(同61km)、姫川河床堆積物を含む北陸地方の表層堆積物試料に加え、比較のため姫川河口から約284km離れた秋田―山形沖で掘削されたRC1408コアを分析試料とした。Ni、Crの起源は姫川上流に分布する時代末詳の蛇紋岩化した超苦鉄質岩と考えられており、西隣を流れる青海川流域にも蛇紋岩が分布する。姫川は飛騨山脈北部を水源とし、河口の沖合に大陸棚が発達しない急勾配な河川である。

研究方法としては、試料を乾燥、粉碎後タブレット状に加圧形成し、波長分散型蛍光X線分析装置(ZSX PrimusII RIGAKU 製 東京大学新領域創成科学研究科自然環境学専攻所有)で検量線法による元素分析を行った。MD179-3296、3312コアは、テフラ、14C年代値、有孔虫酸素同位体比等に基づく年代モデル(仲村ら, 2013; 滝澤ら, 2014など)を用いて、深度を時間変換した。堆積物はレーザー回折式粒度分布測定装置(SALD3000S 同所有)を用いて粒度分析も行った。

地球化学図(今井ら, 2010)に示されたNi・Crの濃度分布パターンから、姫川起源の碎屑物は姫川河口からおおよそ20~30km以内ではサスペンション粒子として海流に流されつつ沈み、それより離れると主に重力流によって流下していると考えられる。姫川と青海川の河床堆積物の元素・粒度分析の結果、粒子が粗いほどNi・Cr濃度は高いことが明らかになり、Ni・Crは主に鉱物態で、碎屑物として供給されると推定された。さらに、姫川河床堆積物のNi・Crは蛇紋岩帯の直近のみで高濃度を示し、Ni・Crの起源は姫川や青海川流域の中でも一部に限定される事が分かった。3296、3312コアのNi・Cr濃度は概ね一致し、温暖期に増加、寒冷期に減少する傾向を示した。ただし、姫川河口に近い3296コアの方が濃度のピーク値が高く、遠地のRC1408コア中のNi・Cr濃度は3296コアの濃度の半分~3分の1程度であった。Ni・Cr濃度の時間変化は、湖底堆積物のTOC含有率から推定された中部山岳地域の気温・降水量の変化(公文ほか, 2009)と同調している。姫川周辺の急峻な地形条件を考慮すると、主に夏季モンスーンに影響された降雨量変化が蛇紋岩碎屑物の供給量の変化要因と考えられる。

本研究は、経済産業省のメタンハイドレート資源開発促進事業の一環として実施されたものである。

参考文献

今井ら(2010) 海と陸の地球化学図. 207p, 産業技術総合研究所. 滝澤ら(2014) 日本地球惑星科学連合大会講演要旨HQR24. 公文ら(2009) 中部山岳地域の湖沼堆積物の有機物含有率を指標とした過去16万年間の気候変動復元. 地質学雑誌, 115, 7, p.344-356. 仲村ら(2013) 日本ガスハイドレート調査で得られた上越沖海底堆積物の後期更新世テフラ層序. 石油技術協会誌, 78, p.79-91.

キーワード: MD-179 航海, 氷期・間氷期サイクル, 元素分析, 姫川, 物質輸送, 夏季モンスーン

Keywords: MD179 marine core, glacial-interglacial cycle, element analysis, Hime river, sediment transportation, summer monsoon

サハリン島沖ガスハイドレート胚胎域の間隙水溶存ガス Dissolved gas in pore water at the hydrate-bound field off Sakhalin Island

八久保 晶弘^{1*}; 竹谷 敏²; VERESHCHAGINA Olga³; 坂上 寛敏¹; 南 尚嗣¹; 山下 聡¹; 高橋 信夫¹; 庄子 仁¹; JIN Young K.⁴; OBZHIROV Anatoly³
HACHIKUBO, Akihiro^{1*}; TAKEYA, Satoshi²; VERESHCHAGINA, Olga³; SAKAGAMI, Hiroto¹; MINAMI, Hirotsugu¹; YAMASHITA, Satoshi¹; TAKAHASHI, Nobuo¹; SHOJI, Hitoshi¹; JIN, Young K.⁴; OBZHIROV, Anatoly³

¹ 北見工業大学, ² 産業技術総合研究所, ³ ロシア科学アカデミー太平洋海洋学研究所, ⁴ 韓国極地研究所
¹ Kitami Institute of Technology, ² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), ³ Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, ⁴ Korea Polar Research Institute

We summarize characteristics of dissolved gas in pore water in sub-bottom sediments off Sakhalin Island, where gas hydrates were retrieved. Gas hydrates have been discovered at the northeastern, southeastern and southwestern Sakhalin Island in the cruises of LV31 (2003), LV32 (2003), LV36 (2005), and LV39 (2006) in the framework of hydro-Carbon Hydrate Accumulations in Okhotsk Sea (CHAOS) project, and those of LV47 (2009), LV50 (2010), LV56 (2011), LV59 (2012), LV62 (2013), and LV67 (2014) in the framework of Sakhalin Slope Gas Hydrate (SSGH) project. We retrieved sediment cores (184 cores in total) including gas hydrates (29 cores) in these cruises (R/V Akademik M. A. Lavrentyev).

The dissolved gases in the pore water were extracted according to a headspace gas method. Basically, 10 mL of sediment and 10 mL of saturated aqueous solution of NaCl with a small amount of benzalkonium chloride (preservative) were introduced into a 25 mL vial to create a 5 mL headspace. The headspaces were flushed with nitrogen or helium as an inert gas. The vials were then shaken thoroughly and stored overturned. Molecular and stable isotope compositions of these samples were measured in our laboratory (Kitami Institute of Technology).

The depths of sulfate-methane interface (SMI) distributed mainly 1-3 mbsf, and those of hydrate-bound core were shallower (30 cm to 1 m). The dissolved gases in pore water below the SMI depth were primarily methane (more than approximately 99% of the total hydrate-bound gas), although ethane, propane, CO₂, and hydrogen sulfide were also detected. The molecular and isotopic compositions of dissolved gas in the pore water indicated that the sediment cores including gas hydrates contain ¹³C-rich methane and relatively high concentrations of ¹³C-rich ethane compared to other gas-rich sediment cores. The gas-rich sediment cores without gas hydrates are characterized by high C₁/(C₂+C₃) ratios and ¹³C-depleted methane and ethane. We suggested the idea that small amount of thermogenic gas controlled occurrence of gas hydrate in the subsurface sediment off Sakhalin Island.

キーワード: ガスハイドレート, 間隙水, 安定同位体, オホーツク海, サハリン島
Keywords: gas hydrate, pore water, stable isotope, Sea of Okhotsk, Sakhalin Island

結晶構造Ⅰ型のメタン・エタン混合ガスハイドレート解離時における結晶構造Ⅱ型の結晶二次生成 Formation of sII gas hydrate during dissociation of sI mixed-gas hydrate composed of methane and ethane

太田 有香^{1*}; 八久保 晶弘¹; 竹谷 敏²
OOTA, Yuka^{1*}; HACHIKUBO, Akihiro¹; TAKEYA, Satoshi²

¹ 北見工業大学, ² 産業技術総合研究所

¹Kitami Institute of Technology, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Double structure gas hydrate, composed of the cubic structure I and II, has been discovered in a same sediment core retrieved from the Kukuy K-2 mud volcano at Lake Baikal (e.g., Kida *et al.*, 2006). The structure II gas hydrate contained 13-15% of ethane, on the contrary, the structure I has only several % of ethane. It has been reported that a structure II gas hydrate appears in appropriate gas composition of methane and ethane (Subramanian *et al.*, 2000a; 2000b). Some models tried to explain how the double structure formed (Hachikubo *et al.*, 2009; Manakov *et al.*, 2013), however, which structure first formed has been still unknown.

Synthetic mixed-gas (methane and ethane) gas hydrates were formed and their dissociation process was investigated by using a calorimeter (Hachikubo *et al.*, 2008). In most cases, two peaks of heat flow appeared and the dissociation process was divided into two parts. This can be understood in the following explanation that (1) the sample contained both crystal structures (I and II), and/or (2) ethane-rich gas hydrate formed simultaneously from dissociated gas and showed the second peak of heat flow. However, Raman spectra of these samples showed that the crystallographic structure of the samples was originally unique in most cases. In this study we tried to check the latter process, namely a secondary formation of ethane-rich gas hydrate.

We made a methane and ethane mixed-gas hydrate (3.62% C₂) in a pressure chamber (volume: 20mL), and stored in liquid nitrogen. A part of the sample was put into a calorimeter (Setaram BT2.15) and dissociated under the temperature gradient of 0.15 K min⁻¹. We observed double peaks in the thermograph, indicating that a new gas hydrate formed from the dissociation gas of the original hydrate, concentrated ethane, and then dissociated. In the next experiment, we put the rest of the sample into the calorimeter, heated in the same condition, and recovered the sample at the end of the first peak of dissociation. The Raman spectra of the sample revealed that a structure II ethane-concentrated gas hydrate formed secondarily in the sample. The composition of ethane was 23.4%, corresponded to the field of structure II (Subramanian *et al.*, 2000a; 2000b). Stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and δD) of methane and ethane were also measured, and confirmed the existence of several ‰ difference in ethane δD between the first and second peaks, corresponded to the field data of the double structure observed at the Kukuy K-2 mud volcano (Hachikubo *et al.*, 2009).

Hachikubo *et al.* (2008) Dissociation heat of mixed-gas hydrate composed of methane and ethane. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates, 6-10 July, 2008, Vancouver, Canada. <http://hdl.handle.net/2429/2694>

Hachikubo *et al.* (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

Kida *et al.* (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

Manakov *et al.* (2013) A physicochemical model for the formation of gas hydrates of different structural types in K-2 mud volcano (Kukui Canyon, Lake Baikal). *Russian Geology and Geophysics*, **54**, 475-482. doi:10.1016/j.rgg.2013.03.009

Subramanian *et al.* (2000a) Evidence of structure II hydrate formation from methane + ethane mixtures. *Chem Eng Sci* **55**: 1981-1999. doi:10.1016/S0009-2509(99)00389-9

Subramanian *et al.* (2000b) Structural transitions in methane + ethane gas hydrates - part I: upper transition point and applications. *Chem Eng Sci* **55**: 5763-5771. doi:10.1016/S0009-2509(00)00162-7

キーワード: ガスハイドレート, メタン, エタン, バイカル湖

MIS24-P11

会場:コンベンションホール

時間:5月27日 18:15-19:30

Keywords: gas hydrate, methane, ethane, Lake Baikal