

オホーツク海のメタンハイドレート調査

Methane Hydrate Investigations in the Okhotsk Sea

庄子 仁 (しょうじ ひとし)

北見工業大学教授 未利用エネルギー
研究センター センター長

南 尚嗣 (みなみ ひろつぐ)

北見工業大学准教授 機器分析センター

八久保 晶弘 (はちくば あきひろ)

北見工業大学准教授 未利用エネルギー
研究センター

山下 聰 (やました さとし)

北見工業大学教授 土木開発工学科

高橋 信夫 (たかはし のぶお)

北見工業大学教授 機能材料工学科

1. はじめに

ガスハイドレート結晶は、氷結晶の場合と同様に酸素原子が水素結合で連結されたフレーム構造をなしており、フレームが作る籠の中に種々のガス分子をゲストとして包有している¹⁾。ゲスト分子がメタンの場合を特にメタンハイドレートと呼ぶ。メタンハイドレートを構成する水とメタン分子個数の比率（水和数）は約6:1で、大量のメタンを結晶内部に効率よく含んでいる。メタンハイドレートの相図を、図-1に示す。図-1には、メタン、エタン、プロパン、炭酸ガスをそれぞれゲストとした場合の各種ハイドレートについての平衡曲線が描かれており、それぞれの曲線より低温高圧側（左上側）が安定領域である。参考のために氷の融解曲線も加えた。海水中の場合には、平衡曲線の位置は少し低温高圧側にずれる。

メタンハイドレートは、海底や湖底さらに永久凍土中にも産するが、天然の場合ゲストガスが100%メタンガスであることはないので、天然ガスハイドレートと呼ぶのが正確であろう。ある深さの海底や湖底の堆積物中にメタンガス等があると、図-1に示される温度圧力条件に従ってガスハイドレートが生成する。ガスハイドレートが生成するためには以下の条件を満たす必要がある。

1) 温度、圧力の値が、図-1の条件を満たすこと

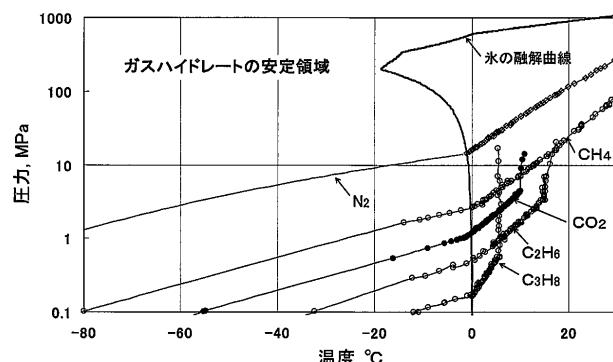


図-1 ガスハイドレートの相図

（ただし、ハイドレート結晶の核生成には、ある程度の過冷却が必要である）。

2) 堆積物に含まれる間隙水中のガス濃度が、ハイドレートが存在する場合の平衡濃度を超えて過飽和になっていること。

海水の平均温度は、水面から深さ約200mまではかなり低下するが、それ以深ではあまり変わらない。しかし、堆積物中では、地熱の影響により深さと共に上昇する。図-2では、これを模式的に示してある。圧力を海面からの深さに換算して、図-1のメタンハイドレートの平衡曲線を図-2にプロットし、相境界曲線として示した。

温度プロファイルが相境界曲線と交差する2点の間の深さ範囲が、ハイドレートの安定領域（HSZ: Hydrate Stability Zone）である。海底ハイドレートの検出には、音波探査による海底擬似反射面（BSR: Bottom Simulating Reflector）が使われるが、BSR深度はHSZ下端深度の推定値に極めて近く、堆積物粒子を固結したハイドレート層（上部）とガスを多く含む層（下部）と

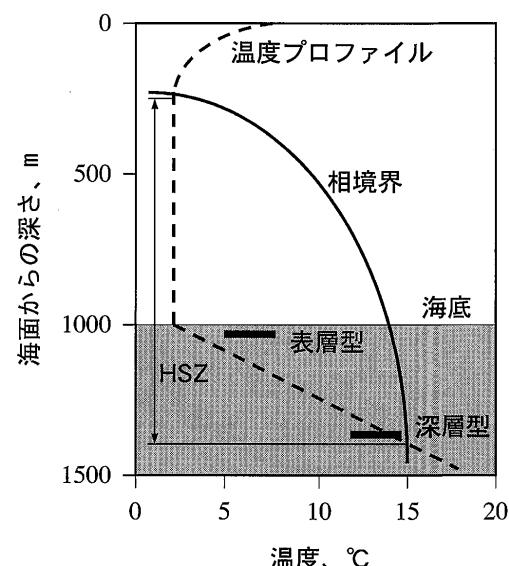


図-2 海底のメタンハイドレート安定領域（HSZ）

論 説

の密度界面による音波反射として理解される。

海底面から BSR 深度まで、すべて HSZ に入っているにもかかわらず、ボーリングによってハイドレートが採取されるのは、BSR 深度附近に限られていることが多い。このことは、ハイドレート層上部および海底附近ではガスが不足しているためハイドレートが出来ないことを意味している（前述の条件 2）。したがって、もしガスが深部から輸送されてくると、海底表層部にもハイドレートが出来ることになる。オホーツク海サハリン沖やバイカル湖には、水底におけるガス湧出域が多数存在し、実際、水底表層部からガスハイドレートが採取されている。BSR 深度のものと海底付近のものを区別するために、前者を深層型、後者を表層型と呼ぶこととする（図-2）。

2. オホーツク海フィールド調査

2.1 力オス計画

海底からガスが湧き出てくる場所（ガスシーブ、泥火山等）では、よく海底表層部からハイドレートが見つかること。オホーツク海における表層型ハイドレートの採取は、1986年の千島列島パラムシル沖²⁾が最初であり、続いて1991年にサハリン沖で採取されている³⁾。2001年に、北見工業大学（未利用エネルギー研究センター）は、All Russia Research Institute for Geology and Mineral Resources of the Ocean (Laboratory of Gas Hydrate Geology) と、オホーツク海におけるメタンハイドレート生成機構解明のための共同研究として、サハリン沖（図-3）の表層型ハイドレート調査を開始した。

この頃、オホーツク海の海洋調査研究のための独露国際プロジェクト KOMEX 研究計画⁴⁾は最終年度を迎えていた。KOMEX 計画と姉妹関係の提携を目指してドイツ（IFM-GEOMAR）およびベルギー（Renard Centre of Marine Geology, Ghent Univ.）から、さらにロシアの別な研究機関（V. I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS と P. P. Shirshov In-

stitute of Oceanology, RAS）と韓国（Korea Polar Research Institute, KORDI）からメンバーを集め、最終的には参加 5カ国からなる国際共同研究プロジェクト「カオス計画（CHAOS: hydroCarbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea）」を開始した。プロジェクトの主テーマは、海底からのガスや水の湧出地帯におけるガスハイドレート形成理解のための基礎研究である。

2.2 湧出ストラクチャー

海底からのガス湧出は、エコーラウンドィング観測でフレア画像として検出できる（図-4）。サハリン沖における表層型は、サイドスキャンソナー探査により直径数100 m の湧出ストラクチャー（図-5 上図）として観測された^{5),6)}。図-5 上図の横線に沿って高分解能音波探査を行い、得られた湧出ストラクチャーの鉛直断面（図-5 下図）を見ると、海底深部からのガス・水湧昇路が形成されているのが判る。ハイドレート化できなかった過剰のメタンガスは海底から湧出し、それがフレア画像として観測される（図-4）。サハリン沖の BSR 深度は海底下約160 m であるが、湧出ストラクチャーに近づくと深度が浅くなり、直下では乱れる（図-6）。

表層型ハイドレートの生成は湧出ストラクチャー内部に限られることが堆積物コア採取から確認されている。

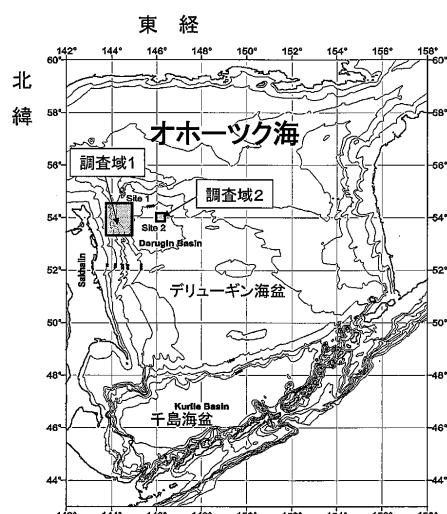


図-3 オホーツク海サハリン沖の調査域（四角で示された調査域 1 と調査域 2）

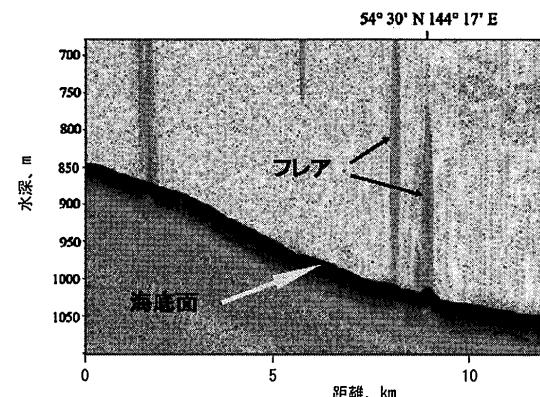


図-4 Chaos ストラクチャーにおいて、エコーラウンドィング探査により観察されたフレア画像

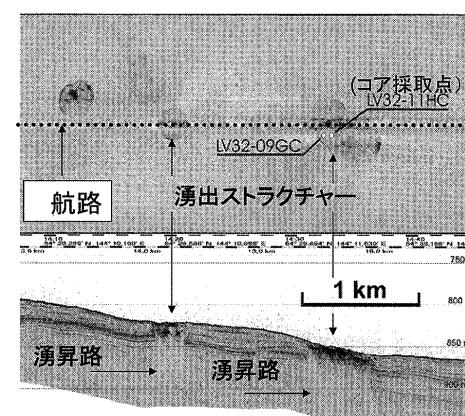


図-5 湧出ストラクチャー（上図：海底面での分布および形態、下図：表層部の鉛直断面）

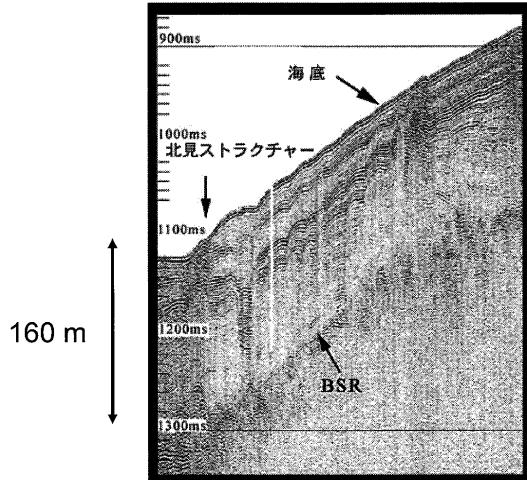


図-6 北見ストラクチャー付近のBSR



図-7 堆積物コア中のメタンハイドレート

2.3 海底堆積物コア採取と解析

重力コアラーにより、海底表層部から採取された堆積物コアの一例を図-7に示す。

採取コアの直径は約10 cmで、1回の採取で最長約6 mのコアが採れた。堆積物は薄緑色をした泥状をなしており、その中にメタンハイドレートは白い塊状(数cmサイズ)、層状(図-7に見られるような、厚さ数mmの板状)あるいは粒子状(数mmサイズ)で含まれている。メタンハイドレートは、船上では不安定であるから分解してガスと水に変わる。したがって、ハイドレート結晶の物性解析のために、採取後直ちに液体窒素温度の保存容器に入れて、国内に輸送した。コア中には、小石サイズのCaカーボネイトが含まれることも多い。目視観察によるハイドレートの推定含有量は、コア体積の約40%であった。

採取コアを用いた主要な解析項目を以下に記す。

- 1) ハイドレート結晶解析^{7)~11)}
- 2) 間隙水分析^{12)~14)}
- 3) ガス組成・同位体分析^{15),16)}

現場で得られたハイドレート結晶は、NMR解析、熱解析、X線解析等により水和度、ケージ占有率、潜熱、格子定数等の物性値測定に用いられ、結晶のガス包蔵量試算や生成解離の熱的挙動に関する基礎情報となる。堆積物コアを圧搾して搾り取った液体サンプルは、間隙水中に含まれる各種イオン濃度の測定に用いられ、湧水特性の同定が行われる。ハイドレート結晶を分解して得られたゲストガスの組成および同位体解析からは、ガスの発生源情報が得られる。これら個々の情報を総合解析することにより、深部からの湧水・ガスと海水が表層の堆積物中に作り出している物質輸送過程およびその場の各種反応過程の詳細を理解することを目指している。

2.4 湧出ストラクチャーの広域分布

図-3に示される調査域1において、10×20 km範囲のサイドスキャナーソナー探査により得られた海底の湧出ストラクチャー分布を図-8に示す。

図中の黒い斑点すべてが湧出ストラクチャーを示していると考えられ、最も大きいものでは直径約600 mを超

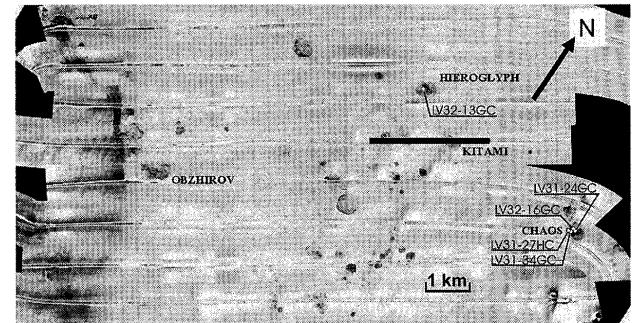


図-8 調査域1における湧出ストラクチャー分布

える。2003年の調査でコア採取がなされた場所は、LV31およびLV32で始まるコア番号で記されている。また、採取コア中に表層メタンハイドレートが確認された四つの湧出ストラクチャーについては、それぞれObzhirov, Hieroglyph, Kitami, Chaosの名前が付けられている。図中央右側の横線は、図-5上図の航路位置を示している。図-8には、少なくとも40個以上の湧出ストラクチャーが観測されており、サハリン沖が湧出ストラクチャーの密集域であることが判る。ただし、この密集域が南北のどの程度の範囲内に広がっているかは、今後の調査を待たなければならない。

3. おわりに

深層型は相平衡に近い条件下にあるが、表層型は大きな過冷却条件下にある(図-2)ため、試料採取後の現場における再生速度も速く「再生型エネルギー」である可能性が高い。コア採取について、表層型は深層型のように深いボーリングを必要とせず、調査へのアクセスが容易である。日本周辺における表層型研究は直江津沖で開始されたばかりであり、データの蓄積はまだ少ない。サハリン北東沖は、オホーツクプレート西側境界のシア・ゾーンであり、多数の海底断層が見られる¹⁷⁾。海底下深部のガス・水が断層を通して湧昇している可能性は高く¹⁸⁾、このプレート境界はサハリン南部で奥尻方向と十勝沖方向に枝別れしている。オホーツク海等における湧出ストラクチャーや表層型ハイドレートの観測

論 説

例¹⁹⁾は、推定存在数に比べてまだまだ少なく、今後の海洋・海底調査の本格化が期待される。

参考文献

- 1) Sloan, E. D.: *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, second ed., Dekker, New York, 705p., 1998.
- 2) Ginsburg, G. D. and Soloviev, V. A.: *Submarine Gas Hydrates*, VNII Okeangeologia, St. Petersburg, 216p., 1998.
- 3) Ginsburg, G. D., Soloviev, V. A., Cranston, R. E., Lorenson, T. D. and Kvenvolden, K. A.: Gas hydrates from the continental slope, offshore Sakhalin Island, Okhotsk Sea, *Geo-Marine Letters*, Vol. 13, pp. 41~48, 1993.
- 4) Biebow, N., Kulinich, R. and Baranov, B.: *Cruise Reports: RV Akademik M.A. Lavrentyev Cruise 29, Leg 1 and Leg 2*, GEOMAR Report 110, 305 p., 2003.
- 5) Shoji, H., Soloviev, V., Matveeva, T., Mazurenko, L., Minami, H., Hachikubo, A., Sakagami, H., Hyakutake, K., Kaulio, V., Gladysch, V., Logvina, E., Obzhirov, A., Baranov, B., Khlystov, O., Biebow, N., Poort, J., Jin Y. K. and Kim, Y.: *Hydrate-Bearing Structures in the Sea of Okhotsk*, EOS, Transactions, American Geophysical Union, Vol. 86, No. 2, pp. 13, 18, 2005.
- 6) Matveeva, T., Soloviev, V., Shoji, H., Obzhirov, A.: *Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea Report of R/V Akademik M. A. Lavrentyev Cruise 31 and 32 (CHAOS Project Leg I and Leg II)*, VNII Okeangeologia, St. Petersburg, 164p., 2005. (ISSN: 5-88994-066-X)
- 7) Kida, M., Khlystov, O., Zemskaya, T., Takahashi, N., Minami, H., Sakagami, H., Krylov, A., Hachikubo, A., Yamashita, S., Shoji, H., Poort, J. and Naudts, L.: Coexistence of structure I and II gas hydrates in Lake Baikal suggesting gas sources from microbial and thermogenic origin, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 33, L24603, doi: 10.1029/2006GL028296., 2006.
- 8) Takeya, S., Kida, M., Minami, H., Sakagami, H., Hachikubo, A., Takahashi, N., Shoji, H., Soloviev, V., Wallmann, K., Biebow, N., Obzhirov, A., Salomatin, A. and Poort, J.: Structure and thermal expansion of natural gas clathrate hydrates, *Chemical Engineering Science*, Vol. 61, pp. 2670~2674, 2006.
- 9) Hachikubo, A., Watanabe, T., Hyakutake, K., Abe, K. and Shoji, H.: Calorimetric measurements of gas hydrate containing ice, *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates*, Vol. 5, pp. 1508~1511, 2005.
- 10) 木田真人・坂上寛敏・高橋信夫・南 尚嗣・八久保晶弘・庄子 仁・Khlystov, O.・Grachev, M.: ¹³C-NMRによる天然ガスハイドレートの結晶学的評価, *月刊地球*, Vol. 27, No. 12, pp. 970~975, 2005.
- 11) 八久保晶弘・百武欣二・阿部 清・庄子 仁・Soloviev, V.・Obzhirov, A.: 熱量計によるガスハイドレート熱物性の測定, *月刊地球*, Vol. 27, No. 12, pp. 965~970, 2005.
- 12) Minami, H., Sakagami, H., Hachikubo, A., Hyakutake K., Abe, K., Konno, T., Takahashi, N., Shoji, H., Mazurenko, L., Matveeva, T., Soloviev, V. and Obzhirov, A.: Some ion concentration profiles in pore water samples from gas hydrate-bearing sediments offshore Sakhalin, *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates*, Vol. 3, pp. 1049~1051, 2005.
- 13) Matveeva, T., V. Soloviev, K. Wallmann, A. Obzhirov, N. Biebow, Poort, J., Salomatin, A. and Shoji, H.: Geochemistry of gas hydrate accumulation offshore NE Sakhalin Island (the Sea of Okhotsk): results from the KOMEX-2002 cruise. *Geo-Marine Letters*, Vol. 23, No. 3~4, pp. 278~288, 2003.
- 14) 南 尚嗣・坂上寛敏・八久保晶弘・百武欣二・阿部 清・今野隆也・留目祐子・木村直央・西出明史・高橋信夫・庄子 仁・Soloviev, V.・Obzhirov, A.: サハリン沖LV32海底表層コア間隙水中の各種化学成分の測定, *月刊地球*, Vol. 27, No. 12, pp. 901~905, 2005.
- 15) Shakirov, R. B., Obzhirov, A. I., Salyuk, A. N., Biebow, N., Terekhova, V. E., Tsunogai, U. and Shoji, H.: Classification of anomalous methane fields in the Sea of Okhotsk. *Polar Meteorol. Glaciol.*, No. 19, pp. 50~66, 2005.
- 16) Mazurenko L., Matveeva, T. V. Soloviev, E. Prasolov, E. Logvina, H. Shoji, A. Hachikubo, H., Minami, H. and Sakagami, H.: Hydrogeochemical and isotopic signatures of gas hydrate-forming fluids offshore NE Sakhalin (the Sea of Okhotsk): Results from the CHAOS-2003 cruises, *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates*, Vol. 3, pp. 931~936, 2005.
- 17) Baranov, B., Solomatin, A., Salyuk, A., Dozorova, K. and Karp, B.: Gas seeps distribution offshore NE Sakhalin: relationship to tectonics and slope processes, In Conference Abstracts of Minerals of the Ocean -integrated strategies-2, VNII Okeangeologia, St. Petersburg, p. 213, 2004.
- 18) Max, M. D.: Hydrate as a future energy resource for Japan. In M. D. Max, ed., *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*, Kluwer Academic Publishers, pp. 225~238, 2000.
- 19) Tsunemoto, H., Shoji, H. and Yamashita S.: *Gas Hydrates for the Future Energy and Environment*, Kitami Institute of Technology, Kitami, 215p., 2007.

(原稿受理 2007.5.29)