

## オホーツク海天然ガスハイドレートの 同位体組成とその結晶特性

八久保 晶弘\* 坂上 寛敏\* 南 尚嗣\*  
布川 裕\* 庄子 仁\*\* Tatiana MATVEEVA\*\*  
Young K. JIN\*\*\* Anatoly OBZHIROV\*\*\*\*

### Isotopic Composition and Crystallographic Properties of Gas Hydrate in the Sea of Okhotsk

Akihiro HACHIKUBO\*, Hirotoshi SAKAGAMI\*, Hirotugu MINAMI\*,  
Yutaka NUNOKAWA\*, Hitoshi SHOJI\*, Tatiana MATVEEVA\*\*,  
Young K. JIN\*\*\* and Anatoly OBZHIROV\*\*\*\*

#### Abstract

New hydrate-bearing seepage structures off Sakhalin in the Sea of Okhotsk were investigated from 2003 to 2006 within the framework of the CHAOS project. We obtained samples of natural gas hydrate and measured the molecular and isotopic compositions of hydrate-bound gas. Methane  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  were in the range of  $-67$  to  $-63\text{‰}$  and  $-207$  to  $-193\text{‰}$ , respectively. These results indicate a microbial origin produced by  $\text{CO}_2$  reduction according to Whiticar's diagram. Because ethane  $\delta^{13}\text{C}$  showed a thermogenic origin, hydrate-bound gas contains a small amount of thermogenic gas. The hydration numbers of the samples were estimated as  $6.19 \pm 0.02$  using the Raman spectra of the C-H stretching mode and a thermodynamic calculation. Heat flow calorimetry revealed that the values for dissociation heat of the samples were  $18.1 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  (from hydrate phase to gas and ice phases) and  $55.4 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  (from hydrate phase to gas and water phases), which agree well with the values in of literature.

**Key words** : gas hydrate, stable isotope, dissociation heat, Raman spectroscopy, hydration number

キーワード : ガスハイドレート, 安定同位体, 解離熱, ラマン分光法, 水和数

---

\* 北見工業大学未利用エネルギー研究センター

\*\* ロシア地質学海洋鉱物資源研究所

\*\*\* 韓国海洋研究開発研究所韓国極地研究所

\*\*\*\* ロシア科学アカデミー極東支部 V.I. イリチェフ太平洋海洋学研究所

\* New Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology

\*\* All-Russia Research Institute for Geology and Mineral Resources of the World Ocean, St. Petersburg, Russia

\*\*\* Korea Polar Research Institute, KORDI, Korea

\*\*\*\* V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS, Russia

## I. はじめに

ガスハイドレートは、水分子で構成されるカゴ状のフレーム内部にゲストガス分子を包接した、低温・高圧環境下で安定な物質である。近年、海底・湖底堆積物中や永久凍土中など自然界に広く存在する天然ガスハイドレートが次世代のエネルギー資源として注目される一方、天然ガスの主成分であるメタンは温室効果ガスでもあることから、地球環境システムにおけるその役割の解明が期待されている。ガスハイドレート集積形態について Milkov and Sassen (2002) は、ガスが断層や泥火山その他によって深部からハイドレート安定領域へ豊富に供給されてできた構造的な集積、微生物起源ガスがその場で生成するかあるいは堆積層深部からゆっくり供給されてできた層序的な集積、およびそれらの混合型の3種類に分類した。特に前者では海底から湧き上がる活発なガスプルームがしばしば観察され、海底表層付近にガスハイドレートを生成する、いわゆる表層型ガスハイドレートに相当する。本稿では、この表層型ガスハイドレートに分類されるオホーツク海サハリン島沖の天然ガスハイドレートに焦点をあてる。

オホーツク海では、パラムシル島沖およびサハリン島沖の海底下数 m の浅層においてガスハイドレートが発見されている (Ginsburg *et al.*, 1993; Cranston *et al.*, 1994; Ginsburg and Soloviev, 1998)。これらの地点ではガスプルームが存在し、表層型ガスハイドレートと豊富なガス湧出とは密接な関係があることがうかがえる。Ginsburg *et al.* (1993) は、調査船 Geolog Piotr Antropov 号による 1991 年の調査航海においてサハリン島北東沖の大陸斜面の水深 620 ~ 1040 m の範囲で 10 地点のガス湧出域を発見し、うち 1 地点では微生物起源のメタンを主成分とする天然ガスハイドレートが海底下 0.3 ~ 1.95 m に存在していた。その後はロシア・ドイツ間の国際共同研究プロジェクト、KOMEX (Kurile-Okhotsk Marine EXperiment) の枠組みの下、1998 ~ 2004 年にかけてオホーツク海のガス湧出域のマッピン

グが行なわれている。KOMEX プロジェクトでは、Ginsburg らの発見した天然ガスハイドレートをともなうガスプルーム地点で数度のコアリングが実施され、この地点は Obzhirov Flare と命名された。Matveeva *et al.* (2003) は 2002 年の調査船 Akademik Lavrentyev 号による LV29 調査航海で同地点から天然ガスハイドレート試料を採取し、試料を分解させた解離水に関するイオン濃度や安定同位体比の測定を行なっている。

北見工業大学未利用エネルギー研究センターは、ロシア・韓国・ドイツ・ベルギーの各研究機関との国際共同研究プロジェクトである CHAOS (hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea) を立ち上げ、CHAOS1 (2003 年) ではガスプルームをともなう 3 ヶ所の湧出構造 (CHAOS・Hieroglyph・Kitami) を新たに発見 (図 1)、いずれのサイトでも浅層コア中のガスハイドレートが回収された (Shoji *et al.*, 2005)。その後は CHAOS2 (2005 年)、CHAOS3 (2006 年) と継続してフィールド調査が実施され、新たに計 7 ヶ所の湧出構造 (KOPRI・POI・VNI-IOkeangeologia・Soloviev・Giselle・KIT・Dungeon) でガスハイドレートが見つかった。

ガスハイドレートの物理化学解析にはこれまで多くの手法が適用されてきた。特に解離ガスの組成比および炭化水素の同位体比はガス起源に関する情報を提供する。例えば、炭化水素ガスの  $\delta^{13}\text{C}$  からは有機物からの微生物分解起源あるいは熱分解起源のいずれかであることがわかり、さらに  $\delta\text{D}$  からは微生物分解起源のうち  $\text{CO}_2$  還元あるいは酢酸発酵のどちらの経路をとったのか、がわかる (Whiticar *et al.*, 1986; Whiticar, 1999; Milkov, 2005)。最近では、メタンなどのゲストガスに関するハイドレート生成時の同位体分別が定量的に明らかにされ (Hachikubo *et al.*, 2007)、ハイドレート解離ガスと間隙水溶存ガスとの同位体比の比較から得られる新しい情報が期待されている。また一方では、人工ガスハイドレート結晶を研究対象とした、熱量計による熱分析 (Handa, 1986a, b) やラマン分光装置による

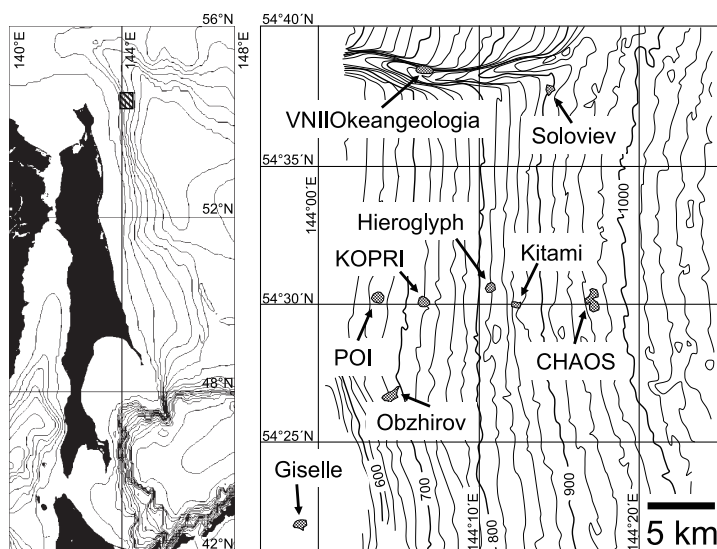


図 1 オホーツク海サハリン島北東沖のガス湧出域。

Fig. 1 Location of seepage structures off NE Sakhalin in the Sea of Okhotsk.

分光分析 (Sum *et al.*, 1997; Uchida *et al.*, 1999) が行なわれてきた。これらの手法については内田・竹谷 (2001) や Sloan and Koh (2007) に詳しく解説されている。こうした物性分析手法は次第に天然ガスハイドレートに適用されるようになり, Handa (1988) はグアテマラ沖およびメキシコ湾, Hachikubo *et al.* (2006) はバイカル湖でそれぞれ採取された試料の熱分析を試み, Matsumoto *et al.* (2000) は北米東海岸沖ブレークリッジで, Chazallon *et al.* (2007) はナイジェリア沖で, Kumar *et al.* (2008) はインド東方沖でそれぞれ採取された試料についてラマン分析を行なっている。これらのデータは「天然ガスハイドレートの水和数」というキーワードで密接につながっている。水和数とはゲストガス 1 mol に対する水分子の mol 比であり, 例えば純粋なメタンハイドレートがとる構造 I 型と呼ばれる結晶構造では 5.75 が理論値である。しかし, 水分子で構成されるカゴのすべてがゲスト分子を包接しているわけではなく, 中には空のケージが存在するため, ガスハイドレートの水和数は 5.75 より大きい。しかも, 研究者による水和数の報告値は定

まっていない。ともかく, 一定体積のガスハイドレートからどれだけのガスが得られるか, は水和数に依存している。このように, 水和数が天然ガスハイドレート資源量の見積りを左右する観点からも, また生成・解離過程にともなう莫大な潜熱の放出・吸収が自らの存在条件を決定するという観点からも, ラマン分光分析や熱分析などの分析手法は今後も重要な情報を提供していくと考えられる。

本研究では, CHAOS プロジェクトで得られたハイドレート解離ガス試料, および液体窒素温度で保存されているハイドレート結晶について, ガス組成・同位体比分析, および熱分析・ラマン分光分析を行なった結果を報告する。

## II. 天然試料および測定装置

### 1) 野外調査の概要

オホーツク海サハリン島北東沖でガスハイドレートを採取した調査航海は CHAOS1 Leg.2 (2003 年 10 月), CHAOS2 (2005 年 5 ~ 6 月), CHAOS3 (2006 年 6 月) の計 3 回であり, いずれもガス湧出構造が密集している地域で実施され

た(図1)。海底表層堆積物コア採取にはグラビティーコアラ(長さ約9 m, 直径0.10 m)およびハイドロスタティックコアラ(長さ約5 m, 直径0.10 m)の2タイプを使用した。なお、後者はコアラ上部に大気圧の気密室があり、着底時にトリガーが外れることで、周囲との水压差を駆動力として堆積物を吸い込む方式である。コアラからの堆積物コア取り出し時に天然ガスハイドレート結晶が確認された場合、常温大気圧下ではすぐに解離(分解)が始まるため、サンプルをステンレス缶に採取後速やかに液体窒素容器に収納した。なお、CHAOS3では液体窒素容器が準備できなかったことから、調査船上にてハイドレート結晶をプラスチックシリンジに入れ、シリンジ内で分解させることで解離ガスを得た。このとき、シリンジから針を介して5 mLバイアル瓶に接続し、バイアル瓶内の空気を解離ガスで置換するラインを作り、十分な量の解離ガスで瓶内を満たした。こうして採取された天然ガスハイドレートおよび解離ガスを実験室に持ち帰り、ガス組成・同位体比分析を実施した。

## 2) ハイドレート解離ガス組成・安定同位体分析

ハイドレート試料は、図1中のガス湧出域のうちCHAOS, Kitami, Hieroglyph, KOPRI, POI, VNII Okeangeologia, Giselleの各地点の表層堆積物コアから採取されたものである。まず、液体窒素温度下で試料を顆粒状に砕き、これをサンプリング管(容積約1.2 mL)に詰めて液体窒素温度を保ったまま真空ラインに接続し、脱気後に液体窒素トラップを外して加熱した。こうして得られたハイドレート解離ガスの組成比を求めるため、ガスクロマトグラフ(島津製GC-14B・Sunpak-S)を用いてシリンジインジェクションで2.5 mLを定量した。船上で採取されたバイアル瓶サンプルについては、高純度ヘリウムガス2.5 mLをガスタイトシリンジでバイアル瓶に打ち込んだ後、同量のガスを採取した。なお、メタン、CO<sub>2</sub>、硫化水素については熱伝導度検出器(Thermal Conductivity Detector, TCD)、微量成分であるエタン・プロパンまでは高感度な水素炎イオン化検出器(Flame Ionization Detector, FID)を検出

器として用いた。ガス組成比の決定後、連続フロー型安定同位体質量分析装置(Thermo Finnigan製DELTA plus XP)を用いて、メタン $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta\text{D}$ およびエタン $\delta^{13}\text{C}$ を求めた。具体的には、サンプルガス中の目的ガス濃度に応じて数 $\mu\text{L}$ ~2.5 mLをガスタイトシリンジで導入した。質量分析計前処理装置のGCカラムでガスを成分ごとに分離した後、 $\delta^{13}\text{C}$ 測定の場合は酸化炉(850 $^{\circ}\text{C}$ )、 $\delta\text{D}$ 測定の場合は熱分解炉(1450 $^{\circ}\text{C}$ )でそれぞれCO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>に変換し、質量分析計本体に導入した。炭化水素の $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta\text{D}$ の標準スケールはそれぞれVPDB(Vienna Pee Dee Belemnite)およびVSMOW(Vienna Standard Mean Ocean Water)で表わし、測定精度はそれぞれ0.1‰および0.6‰である。

## 3) ラマン分光分析

ガスハイドレートのラマン分光分析は、ケージ中のゲストガス種類の同定、およびメタンを主とするガスハイドレートの水和数推定に用いられ、ほぼ非破壊で測定を実施できるのがメリットである。ラマンスペクトルはラマン分光光度計(日本分光製RMP-210)で測定された(Hachikubo *et al.*, 2008)。本装置ではレーザー光源にグリーンレーザー(波長532 nm)が用いられ、光学配置はシングルモノクロメータ、1800 gr mm<sup>-1</sup>の回折格子が使用されている。まず、顆粒状に砕いた試料を顕微鏡用冷却加熱ステージ(ジャパンハイテック製10002L)にセットし、大気圧下で解離しないように温度を-150 $^{\circ}\text{C}$ に保ち、結露を防ぐために乾燥窒素をステージユニットに供給した。露光時間60秒×10回の積算を同一サンプルの複数箇所で行なうことでラマンスペクトルを得た。なお、スペクトルはメタンのC-H対称伸縮振動によるピークがみられるラマンシフト2900 cm<sup>-1</sup>付近を中心に記録され、1回の試料測定ごとにポリプロピレン標準試料の1460 cm<sup>-1</sup>ピークを参照することで波数校正を行なった。

## 4) 熱分析

熱量計を用いたガスハイドレートの熱分析ではサンプルの潜熱・比熱が求められる(例えば、Nakagawa *et al.*, 2008)。しかしながら、比熱測



定については氷や水を含まない純粋なサンプルが必要であり、コアリング中に一部が解離してしまう天然サンプルの比熱を求めるのは極めて困難である (Handa, 1988)。そこで本研究では天然ガスハイドレートの解離熱測定のみ焦点を絞った。測定装置には Tian-Calvet 式熱量計 (Setaram 社製 BT2.15) を用いた (八久保ほか, 2005; Hachikubo *et al.*, 2008)。この熱量計の基本的構成は Handa (1986a, b) が使用したものと同じ、サーモパイルをセンサとする双子型熱量計であり、ガスハイドレートの解離熱・比熱測定に用いられてきた実績がある。ハイドレートの熱量分析にともなう自己保存効果 (Handa, 1986a) を防ぐため、試料は液体窒素温度下で微粉末にした。その後、試料約 1 g を容量 3.7 mL のリードパイプ付き専用耐圧容器に封入し、あらかじめ  $-180^{\circ}\text{C}$  まで冷却した熱量計本体にセットし、圧力計および別の耐圧容器に接続した。系内を脱気した後、 $0.15 (^{\circ}\text{C min}^{-1})$  の昇温速度で常温まで約 1 日かけて試料をゆっくり加熱した。配管部および耐圧容器の体積は既知であるため、解離後の温度・圧力測定値から状態方程式を用いて解離ガス量 (mol) が計算できる。したがって、熱量計のサーモパイル出力から熱流量を求め、ガスハイドレートの解離に相当するピーク部分を時間積分することで解離熱 ( $\text{J mol}^{-1}$ ) が求められる。

### III. 測定結果および考察

#### 1) ガス組成・同位体比からみたゲストガスの起源

表 1 にガス組成および同位体比の測定結果をまとめた。まず、ガス湧出構造ごとにガス組成比 (メタン濃度をエタン濃度 + プロパン濃度で除したもの) とメタン  $\delta^{13}\text{C}$  をプロットしたグラフを図 2 に示した。ガス起源が有機物の熱分解起源の場合、エタン・プロパンが多く含まれ、またメタン  $\delta^{13}\text{C}$  は比較的大きいためにグラフ右下に分布する。これに対し、微生物起源のメタンは動的同位体効果により  $^{13}\text{C}$  が相対的に少なくなるため、 $\delta^{13}\text{C}$  が小さくなりグラフ左上に分布する (例えば, Whiticar *et al.*, 1986; Schoell, 1988)。す

なわち、図 2 は天然ガス起源を表わすグラフとして研究者に広く用いられている。オホーツク海サハリン島沖の天然ガスハイドレートのゲストガスは、いずれの地点の試料も微生物起源の領域にあることがわかる。また、 $\delta^{13}\text{C}$  が  $-67 \sim -63\text{‰}$  の狭い範囲にあるのに対し、エタン濃度は  $16 \sim 701 \text{ ppm}$ 、プロパン濃度は  $2 \sim 46 \text{ ppm}$  と大きな幅があることから、縦軸のガス組成比は約  $1400 \sim 54000$  の広い範囲にわたっている。Hieroglyph で採取された LV32-13GC コアの試料にみられるように、同一堆積物コアのハイドレートでもエタン濃度のオーダーが異なる場合がある (表 1)。同じハイドレート塊であっても硫化水素濃度が均一ではない例 (Schicks *et al.*, 2008) や、結晶構造の異なるハイドレートが混在している例 (Kida *et al.*, 2006) が報告されており、生成過程におけるガス濃度の空間的不均一性や、ゲストガス分子の取り込まれやすさの違いに起因するものと思われる。例えば、メタン・硫化水素系やメタン・エタン系などの単純な混合ガス系では、ハイドレート生成時にメタンよりも硫化水素やエタンの方がハイドレート相に濃縮される (例えば, Sloan and Koh, 2007)。どの程度のスケールでこうした不均一性が現われるか、は興味深い対象の一つであり、今回の結果は、真空ラインのサンプリング管に入れた試料体積約  $0.3 \text{ mL}$  というサイズで試料中のガス濃度の不均一性が検出できたことを示唆している。

Whiticar (1999) は、起源の異なる天然ガス中のメタン  $\delta^{13}\text{C}$ 、メタン  $\delta\text{D}$  の関係を図にまとめた。これに試料の同位体比をプロットしたのが図 3 である。いずれの地点の試料も  $\text{CO}_2$  還元経路を経た微生物起源の天然ガスであることを示している。Ginsburg *et al.* (1993) がはじめて報告したオホーツク海サハリン島沖の表層型ガスハイドレート (図 1 中の Obzhirrov Flare 地点) では  $\delta^{13}\text{C}$  が  $-64.3\text{‰}$ 、 $\delta\text{D}$  が  $-207\text{‰}$  であり、我々の測定結果と比較すると  $\delta\text{D}$  が若干小さいものの、ほとんど違いはない。Milkov (2005) は、文献で報告されている世界中 (計 21 地域) の天然ガスハイドレートのガス組成および同位体比をレビュー

表 1 オホーツク海サハリン島沖天然ガスハイドレートのガス組成および同位体比。  
Table 1 Molecular and isotopic compositions of hydrate-bound gases obtained off Sakhalin in the Sea of Okhotsk.

Project	Core name	Structure	Water depth (mbsl)	Depth of sample (cmbsf)	CH <sub>4</sub> (%)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> S (%)	C <sub>1</sub> /(C <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> )	CH <sub>4</sub> δ <sup>13</sup> C (‰ VPDB)	CH <sub>4</sub> δD (‰ VSMOW)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> δ <sup>13</sup> C (‰ VPDB)
CHAOS1	LV32-09GC	Kitami	860	105-133	98.7	176	18	1.3	5107	-65.6	-198.8	-31.1
CHAOS1	LV32-09GC	Kitami	860	105-133	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-65.4	-199.4	n.d.
CHAOS1	LV32-11HC	Kitami	855	40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-65.1	-200.9	n.d.
CHAOS1	LV32-11HC	Kitami	855	0-80	100.0	16	2	0	54459	-65.1	-201.8	-40.5
CHAOS1	LV32-13GC	Hieroglyph	830	103-149	99.9	630	3	0	1581	-65.3	-198.6	-31.5
CHAOS1	LV32-13GC	Hieroglyph	830	117-170	99.9	701	7	0	1411	-65.0	-200.2	-31.2
CHAOS1	LV32-13GC	Hieroglyph	830	150-170	100.0	85	4	0	11296	-65.7	-199.7	-33.7
CHAOS1	LV32-13GC	Hieroglyph	830	154-170	100.0	66	4	0	14446	-65.8	-198.0	-34.9
CHAOS1	LV32-13GC	Hieroglyph	830	160-170	100.0	176	4	0	5554	-65.7	-199.1	n.d.
CHAOS1	LV32-13GC	Hieroglyph	830	165-170	100.0	17	4	0	48884	-65.1	-198.1	n.d.
CHAOS1	LV32-16GC	CHAOS	960	240-260	98.5	166	9	1.5	5628	-65.7	-196.7	-30.5
CHAOS1	LV32-16GC	CHAOS	960	480-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-65.0	-201.1	-28.7
CHAOS2	LV36-15H	KOPRI	721	71-76	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-63.2	-202.3	n.d.
CHAOS2	LV36-15H	KOPRI	721	80-86	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-64.6	-200.5	n.d.
CHAOS2	LV36-15H	KOPRI	721	86-90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-63.8	-202.0	-41.7
CHAOS2	LV36-15H	KOPRI	721	92-101	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-63.8	-202.9	n.d.
CHAOS2	LV36-15H	KOPRI	721	101-107	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-204.6	n.d.
CHAOS2	LV36-15H	KOPRI	721	158-163	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-63.9	-201.3	n.d.
CHAOS2	LV36-39H	KOPRI	720	44-48	100.0	215	2	0	4612	n.d.	-198.8	-31.6
CHAOS2	LV36-39H	KOPRI	720	48-90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-64.1	-202.0	n.d.
CHAOS2	LV36-39H	KOPRI	720	48-90	99.0	36	2	1.0	26309	-64.9	-201.8	-38.7
CHAOS2	LV36-59H	VNIIOkeangeologia	720	100-120	100.0	389	12	0	2495	-66.0	-193.3	-31.1
CHAOS2	LV36-61H	Giselle	390	50-58	100.0	276	46	0	3112	-67.4	-206.6	-32.3
CHAOS3	LV39-40H	POI	670	175	99.4	46	0	0.6	21825	-64.1	-202.6	-38.3
CHAOS3	LV39-40H	POI	670	184	100.0	27	0	0	36852	-63.3	-200.6	-32.1
CHAOS3	LV39-40H	POI	670	194	100.0	34	0	0	29180	-64.8	n.d.	-35.1
CHAOS3	LV39-40H	POI	670	196	100.0	46	0	0	21578	-64.1	-202.0	-33.6
CHAOS3	LV39-40H	POI	670	260	100.0	42	0	0	23624	-63.7	-202.2	-38.6
CHAOS3	LV39-40H	POI	670	260	100.0	43	0	0	23065	-64.2	-202.2	-36.0

n.d. は未測定を表わす. mbsl は meter below sea level, cmbsf は cm below sea floor の略。  
mbsl = meter below sea level, cmbsf = cm below sea floor, n.d. = not determined.

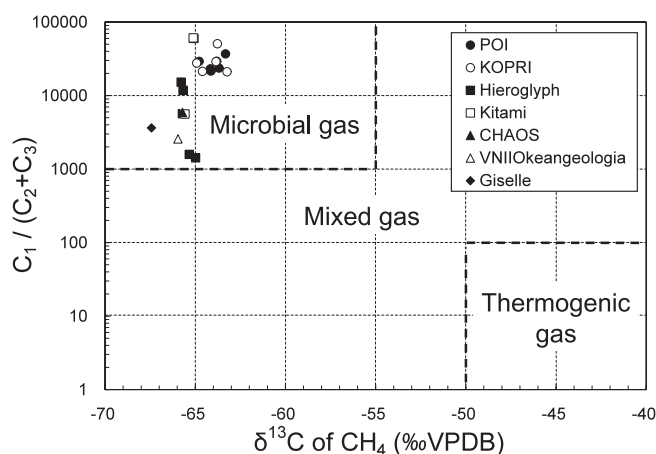


図 2 ハイドレート解離ガスのメタンの  $\delta^{13}\text{C}$  とガス濃度比 (メタン/(エタン+プロパン)) との関係.

Fig. 2 Relationship between  $\delta^{13}\text{C}$  of methane and  $\text{C}_1 / (\text{C}_2 + \text{C}_3)$  in hydrate-bound gases.

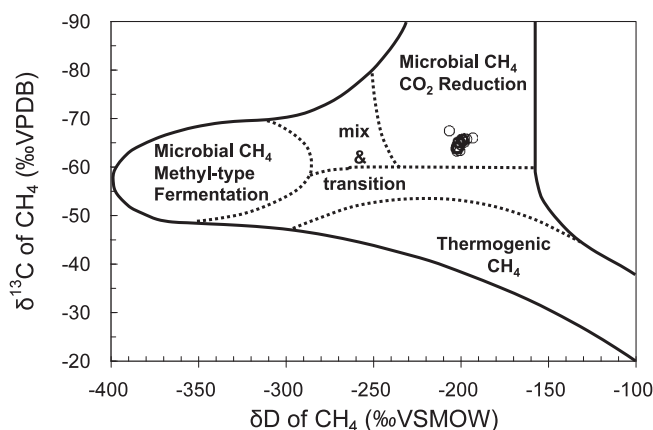


図 3 ハイドレート解離ガスのメタンの  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta\text{D}$  との関係.

Fig. 3 Relationship between  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  of methane in hydrate-bound gases.

し、北米東海岸沖のブレークリッジ (Lorenson and Collett, 2000), アフリカ大陸中部西岸のガボン沖 (Charlou *et al.*, 2004), 北米西海岸のオレゴン沖 (Milkov *et al.*, 2005), 黒海 (Blinova *et al.*, 2003) などのガスハイドレート試料の同位体比が典型的な  $\text{CO}_2$  還元領域 ( $-69 \sim -64\text{‰}\delta^{13}\text{C}$ ,  $-199 \sim -186\text{‰}\delta\text{D}$ ) に集中していることを示した。これらの地点は、構造的なガスハイドレート集積 (Milkov and Sassen, 2002) と密接な関連

のある high gas flux (HGF) 環境に分類されている (Milkov, 2005)。オホーツク海の試料もこれらとほぼ同じ同位体比であることから、ガス起源・集積過程の類似性が示唆される。

メタン・エタンそれぞれの  $\delta^{13}\text{C}$  をプロットしたのが図 4 である。エタン  $\delta^{13}\text{C}$  に関する微生物起源・熱分解起源の境界は以下の文献から推定した (Taylor *et al.*, 2000; Milkov *et al.*, 2005; Sassen and Curiale, 2006)。Milkov (2005) は、前

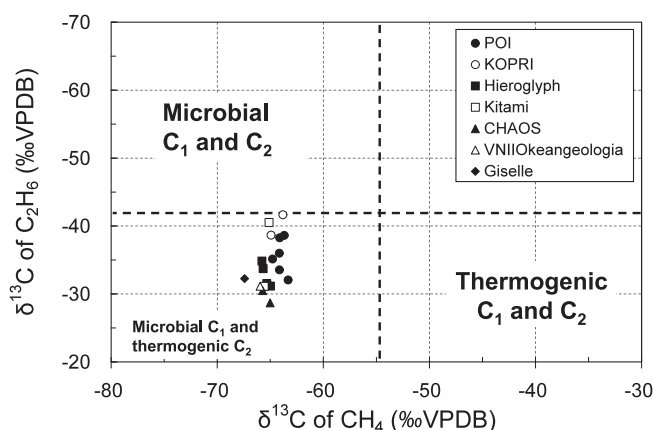


図 4 ハイドレート解離ガスのメタンおよびエタンの $\delta^{13}\text{C}$ の関係。

Fig. 4 Relationship between  $\delta^{13}\text{C}$  of methane and ethane in hydrate-bound gases.

述のオレゴン沖、黒海に加え北カリフォルニア沖 (Brooks *et al.*, 1991) が微生物起源メタンと熱分解起源エタンの混合であることを示し、オホーツク海サハリン島沖の試料もすべて同じ領域にプロットされることがわかった。ただし、エタン $\delta^{13}\text{C}$ は $-41.7\text{‰}$ から $-28.7\text{‰}$ と幅があり、表1からわかるように、エタン濃度が数10 ppm程度の試料ではエタン $\delta^{13}\text{C}$ はおおむね小さい。このことから、エタン濃度の低い試料では微生物起源エタンがベースであり、これに比較的高濃度(～数100 ppm)の熱分解起源エタンが混入したとみられる。熱分解起源・微生物起源双方のエタンとも、それぞれ相応の濃度のメタンをとまうとすれば、 $\text{CO}_2$ 還元経路の微生物起源メタンに幾分かの熱分解起源メタンが混入して $\delta^{13}\text{C} = -65\text{‰}$ 程度のメタン炭素同位体比を作り出していると考えられる。

## 2) ラマンスペクトルによる水和数の推定

ラマン分光分析による測定結果の一例を図5に示した。これは図1中のガス湧出域の一つであるKOPRIのLV36-39H表層堆積物コアから採取された試料である。天然ガスハイドレートの結晶構造は、現在判明しているものではそのほとんどが構造I型ないし構造II型であり(例えば、内田・竹谷, 2001; Sloan and Koh, 2007), ガス組成

データから推定されるオホーツク海の試料の結晶構造は、実験室で合成される純粋なメタンハイドレートと同じ構造I型とみられる。構造I型は5角12面6角2面体の大ケージ6個、および5角12面体の小ケージ2個で単位胞を構成する立方晶であり、メタン・エタン・ $\text{CO}_2$ などが構造I型をとる。これに対し、構造II型は同じ立方晶でも5角12面6角4面体の大ケージ8個、および5角12面体の小ケージ16個で単位胞を構成し、大ケージは構造I型のそれよりやや大きい。例えば、プロパンやイソブタンなどが構造II型の大ケージに入って安定するほか、ある特定の混合比のメタン・エタン混合ガスでも構造II型をとることが知られている (Subramanian *et al.*, 2000a, b)。図5aでは、大小それぞれのケージに包接されるメタン分子のC-H伸縮モードによるピークが、ラマンシフト $2903\text{ cm}^{-1}$ および $2015\text{ cm}^{-1}$ 付近に現われている。これらのピーク強度からそれぞれのケージのゲストガス存在比がわかる。構造I型における大小ケージの個数比は3:1であるため、ラマンピーク強度(面積)もこれと同じ比になることが期待されるが、実際には空のケージが小ケージに多く存在するため、比はさらに大きくなる。これに熱力学モデルを援用することで、大小それぞれのケージに関す



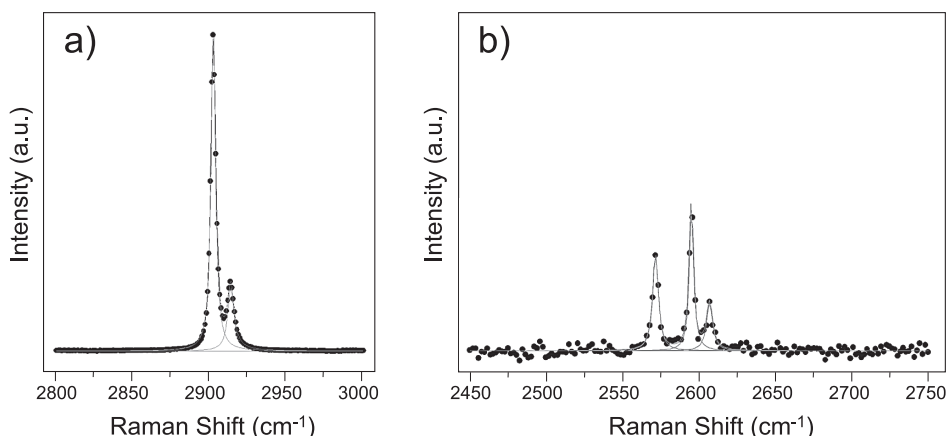


図 5 LV36-39H 表層堆積物コア 90 ~ 107 cm 深の天然ガスハイドレートのラマンスペクトル。a) ハイドレート相のメタン C-H ( $\nu_1$ ) 対称伸縮モード ( $2903\text{ cm}^{-1}$ ・ $2015\text{ cm}^{-1}$ )。b) ハイドレート相の硫化水素 S-H ( $\nu_1$ ) 対称伸縮モード ( $2595\text{ cm}^{-1}$ ・ $2605\text{ cm}^{-1}$ )。ただし、 $2570\text{ cm}^{-1}$  はメタンの  $2\nu_4$  変角振動モードによるピーク。a.u. は Arbitrary Unit の略。

Fig. 5 Raman spectra of natural gas hydrate in the sediment core of LV36-39H (90-107 cmbsf). a) C-H ( $\nu_1$ ) symmetrical stretching mode of methane molecules in the hydrate phase ( $2903\text{ cm}^{-1}$  and  $2015\text{ cm}^{-1}$ ). b) S-H ( $\nu_1$ ) symmetrical stretching mode of hydrogen sulfide molecules in the hydrate phase ( $2595\text{ cm}^{-1}$  and  $2605\text{ cm}^{-1}$ ). The peak of  $2570\text{ cm}^{-1}$  is  $2\nu_4$  bending mode of methane in the hydrate. (a.u. = Arbitrary Unit).

る占有率が求められる (Sum *et al.*, 1997; Uchida *et al.*, 1999)。そこで、オホーツク海の試料 10 サンプルについてローレンツ関数でピークフィッティングを行ない、大小ケージそれぞれのピーク面積を求め、Sum *et al.* (1997) と同様の手法を適用して、ケージ占有率および水和数をまとめたものが表 2 である。ガス湧出域の違いや水深、海底からの深度によらず、水和数は  $6.19 \pm 0.02$ 、大ケージ占有率は  $0.98 \pm 0.02$ 、小ケージ占有率は  $0.78 \pm 0.01$  となった。ラマン分光法を用いて測定された水和数の値は、人工メタンハイドレートの  $6.04 \pm 0.03$  (Sum *et al.*, 1997)、同じく  $6.2 \pm 0.2$  (Uchida *et al.*, 1999)、北米東海岸沖のブレイクリッジでは  $6.2$  (Matsumoto *et al.*, 2000)、インド東方沖では  $6.10 \pm 0.15$  (Kumar *et al.*, 2008) などが挙げられる。エタンやプロパンなど、構造 II 型出現 (Subramanian *et al.*, 2000a, b) の原因となるガス成分がそれぞれ数 100 ppm および数 10 ppm 以下であることから、メタンの C-H 伸縮モード付近におけるラマンス

ペクトルは人工メタンハイドレートのそれに極めて似ていると言える。

### 3) メタン以外のゲストガス成分

オホーツク海サハリン島沖の天然ガスハイドレートの解離ガスには硫化水素が多いもので数%含まれる (表 1)。純粋な硫化水素ハイドレートのゲストガスに起因するピークはラマンシフト  $2595\text{ cm}^{-1}$  と  $2605\text{ cm}^{-1}$  の位置にあり (Dubessy *et al.*, 1992)、メタンの場合と同様、構造 I 型の大小ケージにそれぞれ対応している。図 5b ではこれらの二つのピークが明瞭に検出されていることから、硫化水素はゲストガスの主成分であるメタンとともに混合ガスハイドレートを構成していることがわかる (ただし、 $2570\text{ cm}^{-1}$  はメタン分子に起因するピークである)。近年はナイジェリア沖で採取されたガスハイドレートでも同様に硫化水素のラマンピークが検出され (Chazallon *et al.*, 2007)、オレゴン沖のハイドレートリッジでは海底に露出したガスハイドレートのラマン「その場」測定によってケージ中の硫化水素が検

表 2 オホーツク海サハリン島沖天然ガスハイドレートの水和数およびケージ占有率.

Table 2 Hydration number and cage occupancies of natural gas hydrate off Sakhalin in the Sea of Okhotsk.

Project	Core name	Structure	Water depth (mbsl)	Depth of sample (cmbsf)	n	Cage occupancy of CH <sub>4</sub>	
						Large cage $\theta_L$	Small cage $\theta_S$
CHAOS1	LV32-09GC	Kitami	860	105-133	6.19	0.98	0.78
CHAOS1	LV32-11HC	Kitami	855	0-80	6.19	0.98	0.78
CHAOS1	LV32-13GC	Hieroglyph	830	150-170	6.17	0.98	0.79
CHAOS1	LV32-13GC	Hieroglyph	830	154-170	6.18	0.98	0.78
CHAOS1	LV32-16GC	CHAOS	960	240-260	6.22	0.98	0.76
CHAOS1	LV32-16GC	CHAOS	960	480-	6.18	0.98	0.79
CHAOS2	LV36-15H	KOPRI	721	90-107	6.17	0.98	0.79
CHAOS2	LV36-39H	KOPRI	720	48-90	6.17	0.98	0.79
CHAOS2	LV36-59H	VNII Okeangeologia	720	100-120	6.22	0.98	0.76
CHAOS2	LV36-61H	Giselle	390	50-58	6.22	0.98	0.76

mbsl は meter below sea level, cmbsf は cm below sea floor の略.

mbsl = meter below sea level, cmbsf = cm below sea floor.

出されている (Hester *et al.*, 2007)。こうした硫化水素の起源については、堆積物表層の硫酸還元帯で間隙水中の硫酸イオンとメタンが反応して作られたと考えられる。ガスハイドレートを含む LV32-13GC 表層堆積物コア (ガス湧出域: Hieroglyph) では海底面からわずか 0.40 m 以深で硫酸イオン濃度がほぼゼロとなっており (南ほか, 2009), 堆積層深部からの大きなメタンフラックスが示唆される。他の堆積物コアでも SMI (Sulfate-Methane Interface: 硫酸塩-メタン境界) 深度はガスハイドレートが存在する数 10 cm ~ 数 m 深とおおむね一致するものと思われる。SMI 深度付近では硫化水素濃度が高く (Jørgensen *et al.*, 2004), ガスハイドレート生成時に溶存メタンとともに硫化水素をいくらか取り込んでいるとすれば, 硫化水素および硫酸イオンの硫黄同位体 (Jørgensen *et al.*, 2004) がガスハイドレート生成過程解明の手がかりの一つになるのではないかと期待される。おそらくエタンもゲストガスとしてハイドレート内に取り込まれていると思われるが, ラマンスペクトルの S/N 比の問題から, 解離ガス中の濃度が 1% 以下の成分は検出が困難である。また, 構造 II 型の大ケージにしか入らないプロパンが LV39-40H 表層堆積物コアを除きガス組成分析で検出されていることは興味深い

(表 1)。海水の成長過程における塩分排出機構と同様, 構造 I 型のハイドレート結晶の成長時に結晶粒界に排出されたプロパン分子がそのままトラップされているか, あるいは構造 II 型ハイドレートがごく微量に存在しているか, のどちらかであると考えられるが, 今後の定量的検討や測定技術の開発を待たねばならない。

#### 4) 天然ガスハイドレートの潜熱

ラマン分光測定を行なった試料と同じ, LV36-39H 表層堆積物コア (ガス湧出域: KOPRI) 中の天然ガスハイドレートの熱量測定を行なった結果を例として図 6 に示す。約 -180℃ より一定の昇温速度でゆっくり加熱された試料は次第に解離が進み, 解離ガスによって耐圧容器内の圧力が上昇する。熱流量は -140℃ 付近でベースライン (図中点線) から負方向に動き, -68℃ 付近で鋭い負のピークが現われている。圧力増加とよく対応していることから, これらはガスハイドレートの解離であることがわかる。-22℃ 付近の負のピークは試料の結晶粒界などに存在するとみられる塩分の共晶点に起因するものである。その後は塩分による融点降下の影響で水部分が融解し始めるため, 次第にベースラインから外れていき, 0℃ 付近で水の融解熱による大きな負のピークが現われている。熱流量の時間変化グラフを時間積

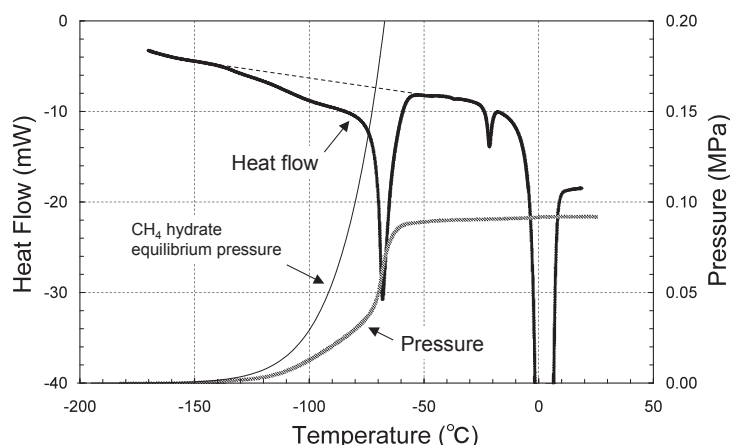


図 6 LV36-39H 表層堆積物コア 90 ~ 107 cm 深の天然ガスハイドレート解離時のサーモグラフ。温度に対する圧力の変化，ならびにメタンハイドレートの平衡圧曲線を一緒にプロットした。

Fig. 6 Heat flow and pressure are plotted against temperature at the dissociation of gas hydrate. The sample is natural gas hydrate in the sediment core of LV36-39H (90-107 cmbsf). The equilibrium pressure of pure methane hydrate is also plotted.

分して計算されたこの試料の解離熱は  $18.23 \pm 0.07$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) であり，他の地点で採取された試料の値もほぼ同じであった（表 3）。したがって，オホーツク海サハリン島沖の天然ガスハイドレートの解離熱は  $18.1 \pm 0.3$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) 程度であり，人工メタンハイドレートの文献値である  $18.13 \pm 0.27$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )（Handa, 1986b）とよく一致する。ただし，これらはガスハイドレートから氷・ガスへの相変化にともなう解離熱（解離エンタルピー，この場合は吸熱）であることに注意されたい。

一方，耐圧容器内の圧力変化に注目すると，時刻とともに温度が変化していく非平衡状態のため，圧力は常にメタンハイドレート平衡圧より低い。そして， $-70^\circ\text{C}$  付近で急激に圧力が増加し，熱流量も負方向に増加している。純粋なクリプトンハイドレートをはじめ，メタン・エタン・ $\text{CO}_2$  の純ガスハイドレート解離時の熱流量・圧力曲線はなめらかである（Handa, 1986a; 八久保ほか, 2005）のに対し，オホーツク海サハリン島沖の天然ガスハイドレートでは，いずれの試料も図 6

に示すような，解離ステージ後半での急激な解離が観察された。ガスハイドレートの自己保存効果（例えば，Davidson *et al.*, 1986; Handa, 1986a; Yakushev and Istomin, 1992; Takeya *et al.*, 2002）が解離過程を阻害している可能性が挙げられるが，Handa (1986a) が報告しているような  $0^\circ\text{C}$  付近での圧力上昇（先に解離して表面が氷に覆われたガスハイドレート粒子が氷の融解時に解離することによる）は図 6 ではみられない。現段階では未解明の問題であり，メタンだけでなくエタン・プロパン・硫化水素などを含む混合ガスであることが要因の一つと考えられる。

Handa (1986b) は熱量計の耐圧容器中に人工的にメタンハイドレートを作ることによって，解離熱だけでなく比熱や水和数の直接測定を行なった。その結果，メタンハイドレートの水和数は  $6.00 \pm 0.01$  と求められている。Handa (1986b) はこれを用いてガスハイドレートと水・ガスとの間の解離熱を計算によって間接的に求め， $54.19 \pm 0.28$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) と報告した。ただし，氷の融解熱には同じ熱量計で直接測定した値である

表 3 オホーツク海サハリン島沖天然ガスハイドレートの解離熱.

Table 3 Dissociation heat of natural gas hydrates off Sakhalin in the Sea of Okhotsk.

Project	Core name	Structure	Water Depth (mbsl)	Depth of sample (cmbsf)	Dissociation Heat (kJ mol <sup>-1</sup> )
CHAOS1	LV32-09GC	Kitami	860	105-133	17.79 ± 0.17
CHAOS1	LV32-13GC	Hieroglyph	830	103-149	17.89 ± 0.28
CHAOS1	LV32-16GC	CHAOS	960	480-	18.26 ± 0.08
CHAOS2	LV36-15H	KOPRI	721	90-107	18.39 ± 0.22
CHAOS2	LV36-39H	KOPRI	720	48-90	18.23 ± 0.07

mbsl は meter below sea level, cmbsf は cm below sea floor の略.

mbsl = meter below sea level, cmbsf = cm below sea floor.

334.2 (J g<sup>-1</sup>) が使用されている (Handa *et al.*, 1984)。そこで、オホーツク海サハリン島沖の天然ガスハイドレートの解離熱 (ガスハイドレートと水・ガス間) についても同様に、ラマン分光分析で求められた水和数  $6.19 \pm 0.02$  を使用して計算を試みると、 $55.4 \pm 0.4$  (kJ mol<sup>-1</sup>) となった。そのほか、Kang *et al.* (2001) は熱量計を用いて 56.84 (kJ mol<sup>-1</sup>)、Sloan and Fleyfel (1992) は相図データから Clausius-Clapeyron 式を用いて 56.9 (kJ mol<sup>-1</sup>) を求めた。なお、Kang *et al.* (2001) の求めた水和数は 6.38 と比較的大きめである。ゲストガス 1 mol に対し、水和数の個数分の水分子がホストとしてガスハイドレートの「カゴ」を構成していることから、水和数が大きいほどガスハイドレート 1 mol あたりの解離熱は大きくなる。すなわち、ガスハイドレート解離熱 (ハイドレートと水・ガス間) は水和数に依存することがこれらの文献値との比較から示される。

木田 (2007) は異なる圧力下 (3.44 ~ 13.1 MPa) でメタンハイドレート試料を作成し、CP-MAS <sup>13</sup>C NMR 法を用いて水和数の生成圧力依存性を求め、生成圧力の増加とともに水和数が減少する傾向を実験的に明らかにした。一方で、本研究でラマン分光法によって得られた天然サンプルの水和数は水深の違い (390 ~ 960 m) によらずほぼ一定であり、木田 (2007) の結果とは矛盾が生じているように見える。この点については、天然ガスのような混合ガス系での水和数のガス組成依存性を考慮する必要があると思われる。

#### IV. ま と め

オホーツク海サハリン島沖の天然ガスハイドレートについて、以下の物理化学分析を行なった。ガス組成・ガス同位体比分析の結果、主成分であるメタンは CO<sub>2</sub> 還元経路を経た微生物起源であり、これに熱分解起源エタンが混じっていた。エタン濃度の幅は約 20 ~ 700 ppm におよび、濃度が高いほどエタン  $\delta^{13}\text{C}$  が大きい傾向がみられることから、同じ堆積物コアのハイドレート試料であってもガス組成に不均一性がみられること、また濃度の低い微生物起源エタンに熱分解起源エタンが混入したことが示唆された。ラマン分光分析では、水和数が約 6.2 であること、またメタンだけでなく硫化水素もハイドレートのケージ内に取り込まれていることがわかった。熱量分析からは、ハイドレート解離熱は人工メタンハイドレートのそれと大きくは変わらないが、水和数が解離熱に影響を及ぼす可能性が定量的に示された。

#### 謝 辞

本研究は文部科学省科学研究費補助金 (課題番号: 19740323)、日本学術振興会科学研究費補助金 (課題番号: 18206099, 19550077)、韓国国土海洋部研究費 (Korean Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs Grant PM08030)、ロシア研究費 (Grant RFFI 06-08-96928 および Grant Goskontract 02.515.11.5017) の助成を受けたものである。CHAOS プロジェクトにお

ける乗船研究者ならびに調査船 Akademik Lavrentyev 号のクルー各位に深謝申し上げる。学習院大学の村松康行氏および匿名査読者からは、本稿の改善に多くの有益なコメントをいただいた。地学雑誌特集号編集委員会には本稿を執筆する機会を与えていただいた。ここに記して謝意を表する。

## 文 献

- Blinova, V.N., Ivanov, M.K. and Bohrmann, G. (2003): Hydrocarbon gases in deposits from mud volcanoes in the Sorokin Trough, north-eastern Black Sea. *Geo-Marine Letters*, **23**, 250–257.
- Brooks, J.M., Field, M.E. and Kennicutt II, M.C. (1991): Observations of gas hydrates in marine sediments, offshore northern California. *Marine Geology*, **96**, 103–109.
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Ondreas, H., Knoery, J., Cochonat, P., Levaché, D., Poirier, Y., Jean-Baptiste, P., Fourré, E., Chazallon, B. and the ZAIROV Leg 2 Scientific Party (2004): Physical and chemical characterization of gas hydrates and associated methane plumes in the Congo-Angola Basin. *Chemical Geology*, **205**, 405–425.
- Chazallon, B., Focsa, C., Charlou, J.-L., Bourry, C. and Donval, J.-P. (2007): A comparative Raman spectroscopic study of natural gas hydrates collected at different geological sites. *Chemical Geology*, **244**, 175–185.
- Cranston, R.E., Ginsburg, G.D., Soloviev, V.A. and Lorenson, T.D. (1994): Gas venting and hydrate deposits in the Okhotsk Sea. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, **41**, 80–85.
- Davidson, D.W., Garg, S.K., Gough, S.R., Handa, Y.P., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., Tse, J.S. and Lawson, W.F. (1986): Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 619–623.
- Dubessy, J., Boiron, M.-C., Moissette, A., Monnin, C. and Sretenskaya, N. (1992): Determinations of water, hydrates and pH in fluid inclusions by micro-Raman spectrometry. *European Journal of Mineralogy*, **4**, 885–894.
- Ginsburg, G.D. and Soloviev, V.A. (1998): *Submarine Gas Hydrates*. VNIIOkeangeologia, St. Petersburg, Russia.
- Ginsburg, G.D., Soloviev, V.A., Cranston, R.E., Lorenson, T.D. and Kvenvolden, K.A. (1993): Gas hydrates from the continental slope, offshore Sakhalin Island, Okhotsk Sea. *Geo-Marine Letters*, **13**, 41–48.
- 八久保晶弘・百武欣二・阿部 清・庄子 仁・Obzhistrov, A.・Soloviev, V. (2005): 熱量計によるガスハイドレート熱物性の測定. 月刊地球, **27**, 965–969.
- Hachikubo, A., Sakagami, H., Takahashi, N., Shoji, H., Khlystrov, O., Zemskaya, T., Obzhistrov, A. and Mazurenko, L. (2006): Dissociation heat of natural gas hydrate. *Proceedings of the International Workshop in Modern Science and Technology, Wuhan, China, 18–19 May*, 113–115.
- Hachikubo, A., Kosaka, T., Kida, M., Krylov, A., Sakagami, H., Minami, H., Takahashi, N. and Shoji, H. (2007): Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases. *Geophysical Research Letters*, **34**, L21502, doi:10.1029/2007GL030557.
- Hachikubo, A., Nakagawa, R., Kubota, D., Sakagami, H., Takahashi, N. and Shoji, H. (2008): Dissociation heat of mixed-gas hydrate composed of methane and ethane. *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH2008), Vancouver, B.C., Canada, 6–10 July*. <http://hdl.handle.net/2429/2694> [Cited 2008/10/20].
- Handa, Y.P. (1986a): Calorimetric determinations of the compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **18**, 891–902.
- Handa, Y.P. (1986b): Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrate of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **18**, 915–921.
- Handa, Y.P. (1988): A calorimetric study of naturally occurring gas hydrates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **27**, 872–874.
- Handa, Y.P., Hawkins, R.E. and Murray, J.J. (1984): Calibration and testing of a Tian-Calvet heat-flow calorimeter: Enthalpies of fusion and heat capacities for ice and tetrahydrofuran hydrate in the range 85 to 270 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **16**, 623–632.
- Hester, K.C., Dunk, R.M., White, S.N., Brewer, P.G., Peltzer, E.T. and Sloan, E.D. (2007): Gas hydrate measurements at Hydrate Ridge using Raman spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 2947–2959.
- Jørgensen, B.B., Böttcher, M.E., Lüschen, H., Neretin, L.N. and Volkov, I.I. (2004): Anaerobic methane oxidation and a deep H<sub>2</sub>S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 2095–2118.
- Kang, S.-P., Lee, H. and Ryu, B.-J. (2001): Enthalpies of dissociation of clathrate hydrates of carbon dioxide, nitrogen, (carbon dioxide + nitrogen), and (carbon dioxide + nitrogen + tetrahydrofuran). *Journal of Chemical Thermodynamics*, **33**, 513–521.
- 木田真人 (2007): 合成および天然ガスハイドレートの <sup>13</sup>C NMR 法による結晶学的評価. 北見工業大学博士論文.



- 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. (2006): Coexistence of structure I and II gas hydrates in Lake Baikal suggesting gas sources from microbial and thermogenic origin. *Geophysical Research Letters*, **33**, L24603, doi:10.1029/2006GL028296.
- Kumar, P., Das, H.C., Anbazhagan, K., Lu, H. and Ripmeester, J.A. (2008): Structural characterization of natural gas hydrates in core samples from offshore India. *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH2008)*, Vancouver, B.C., Canada, 6–10 July. <http://hdl.handle.net/2429/1102> [Cited 2008/10/20].
- Lorenson, T.D. and Collett, T.S. (2000): Gas content and composition of gas hydrate from sediments of the southeastern North American continental margin. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **164**, 37–46.
- Matsumoto, R., Uchida, T., Waseda, A., Uchida, T., Takeya, S., Hirano, T., Yamada, K., Maeda, Y. and Okui, T. (2000): Occurrence, structure, and composition of natural gas hydrate recovered from the Blake Ridge, Northwest Atlantic. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **164**, 13–28.
- Matveeva, T., Soloviev, V., Wallmann, K., Obzhairov, A., Biebow, N., Poort, J., Salomatin, A. and Shoji, H. (2003): Geochemistry of gas hydrate accumulation offshore NE Sakhalin Island (the Sea of Okhotsk): Results from the KOMEX-2002 cruise. *Geo-Marine Letters*, **23**, 278–288.
- Milkov, A.V. (2005): Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings. *Organic Geochemistry*, **36**, 681–702.
- Milkov, A.V. and Sassen, R. (2002): Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces. *Marine and Petroleum Geology*, **19**, 1–11.
- Milkov, A.V., Claypool, G.E., Lee, Y.-J. and Sassen, R. (2005): Gas hydrate systems at Hydrate Ridge offshore Oregon inferred from molecular and isotopic properties of hydrate-bound and void gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 1007–1026.
- 南 尚嗣・Krylov, A.・坂上寛敏・八久保晶弘・百武欣二・戸丸 仁・木田真人・高橋信夫・庄子 仁・Mateeva, T.・Jin, Y.K.・Obzhairov, A.・Poort, J. (2009): オホーツク海のメタンハイドレート含有層における間隙水の地球化学. 地学雑誌, **118**, 194–206.
- Nakagawa, R., Hachikubo, A. and Shoji, H. (2008): Dissociation and specific heats of gas hydrates under submarine and sublacustrine environments. *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH2008)*, Vancouver, B.C., Canada, 6–10 July. <http://hdl.handle.net/2429/2695> [Cited 2008/10/20].
- Sassen, R. and Curiale, J.A. (2006): Microbial methane and ethane from gas hydrate nodules of the Makassar Strait, Indonesia. *Organic Geochemistry*, **37**, 977–980.
- Schicks, J.M., Lu, H., Ripmeester, J.A. and Ziemann, M. (2008): The characteristics of gas hydrates formed from H<sub>2</sub>S and CH<sub>4</sub> under various conditions. *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH2008)*, Vancouver, B.C., Canada, 6–10 July. <http://hdl.handle.net/2429/1103> [Cited 2008/10/20].
- Schoell, M. (1988): Multiple origins of methane in the earth. *Chemical Geology*, **71**, 1–10.
- Shoji, H., Soloviev, V., Matveeva, T., Mazurenko, L., Minami, H., Hachikubo, A., Sakagami, H., Hyakutake, K., Kaulio, V., Gladysch, V., Logvina, E., Obzhairov, A., Baranov, B., Khlystov, O., Biebow, N., Poort, J., Jin, Y.K. and Kim, Y. (2005): Hydrate bearing structures in the Sea of Okhotsk. *EOS*, **86** (2), 13–24.
- Sloan, E.D. and Fleyfel, F. (1992): Hydrate dissociation enthalpy and guest size. *Fluid Phase Equilibria*, **76**, 123–140.
- Sloan, E.D. and Koh, C.A. (2007): *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed., Chemical Industries Series 119. CRC Press, Boca Raton.
- Subramanian, S., Kini, R.A., Dec, S.F. and Sloan, E.D. Jr. (2000a): Evidence of structure II hydrate formation from methane + ethane mixtures. *Chemical Engineering Science*, **55**, 1981–1999.
- Subramanian, S., Ballard, A.L., Kini, R.A., Dec, S.F. and Sloan, E.D. Jr. (2000b): Structural transitions in methane + ethane gas hydrates—part I: upper transition point and applications. *Chemical Engineering Science*, **55**, 5763–5771.
- Sum, A.K., Burruss, R.C. and Sloan, E.D. Jr. (1997): Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 7371–7377.
- Takeya, S., Ebinuma, T., Uchida, T., Nagao, J. and Narita, H. (2002): Self-preservation effect and dissociation rates of CH<sub>4</sub> hydrate. *Journal of Crystal Growth*, **237–239**, Part 1, 379–382.
- Taylor, S.W., Sherwood Lollar, B. and Wassenaar, L.I. (2000): Bacteriogenic ethane in near-surface aquifers: Implications for leaking hydrocarbon well bores. *Environmental Science and Technology*, **34**, 4727–4732.
- 内田 努・竹谷 敏 (2001): ガスハイドレート (II) ガスハイドレートの基礎物性. 日本エネルギー学会誌, **80**, 871–880.
- Uchida, T., Hirano, T., Ebinuma, T., Narita, H., Gohara, K., Mae, S. and Matsumoto, R. (1999): Raman spectroscopic determination of hydration number of methane hydrates. *AIChE Journal*, **45**, 2641–2645.

- Whiticar, M.J. (1999): Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, **161**, 291–314.
- Whiticar, M.J., Faber, E. and Schoell, M. (1986): Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO<sub>2</sub> reduction vs. acetate fermentation—Isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 693–709.
- Yakushev, V.S. and Istomin V.A. (1992): Gas-hydrates self-preservation effect. in *Physics and Chemistry of Ice* edited by Maeno, N. and Hondoh, T., Hokkaido Univ. Press, Sapporo, 136–139.

(2008 年 10 月 31 日受付, 2009 年 1 月 28 日受理)