

総説

サハリン島沖の海底表層型ガスハイドレート

八久保晶弘^{1*}

要 旨

サハリン島北東沖、南東沖、南西沖に存在する海底表層型天然ガスハイドレートは、海底下のガスチムニー構造や海底から立ち上るガスブルームを伴っている。結晶に包接されたガスは、微生物起源から熱分解起源まで広範囲にわたるが、後者の熱分解起源ガスはエタンやプロパンなどが少ないために、結晶構造I型の結晶を構成する。ガスハイドレート結晶に関するラマン分光分析の結果、結晶に包接された硫化水素やエタンが検出された。これらの濃度はいずれも最大で1~2%であり、平衡圧に与える影響は小さいと見積もられた。

キーワード：ガスハイドレート、タタールトラフ、硫化水素、エタン、安定同位体

Key words: gas hydrate, Tatar Trough, hydrogen sulfide, ethane, stable isotope

1. はじめに

海底堆積物中に存在する天然ガスハイドレート(GH)は、次世代のエネルギー資源として、また温室効果ガスであるメタンを大量に包蔵する存在として注目されている。GH結晶は低温高压環境下で安定であり、堆積層深部からメタンを主成分とする天然ガスが供給されるような海底下で多数発見されている。天然に存在するGHは、正確には包接水和物(Clatrate Hydrate)であり、氷の多形とは異なるものの、雪氷の研究者にとっては「海底下の雪氷」とも言うべき存在であり、大変興味深い研究対象である。

海底下の天然GHは、海底から数100m深付近の深層型GHと、海底下数m深程度に存在する表層型GHに大別される。前者については、例えば砂泥互層中に胚胎する南海トラフの天然GHがこれに相当し、メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム(MH21)によって第2回海洋産出試験が進行中である(メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム, 2016)。一方で、後者は海底表層近くに胚胎し、時には海底に露頭が存在

する(例えば Sassen *et al.*, 1998; 松本ら, 2009)。世界各地の大陸斜面の海底で発見されているメタン湧出域では、堆積層深部から供給されるメタンが海底断層や泥火山、ガスチムニー(海底下の地層が乱された構造で、ガスや水の通りみちを示唆)等を通じて海底面上にガスブルーム(海底から湧き上がる天然ガス気泡で構成される、高さ数100m規模の柱状構造)を出現させる(例えば Milkov and Sassen, 2002)。これまでにサハリン島沖で発見された天然GHの採取地点では、例外なくガスブルームが存在し、かつ多くの地点では海底断層やガスチムニーと重なっている。このことは日本海上越沖など(松本ら, 2009)、他の表層型天然GH賦存域でも共通する特徴である。

ガスブルームとガスチムニーはそれぞれ、エコーサウンダーやサブボトムプロファイラ等の音響・音波探査装置によってイメージをとらえることが可能である。特に、魚群探知機を用いて可視化されたガスブルームと海底の表層型GHとの関連は古くから指摘されており(Merewether *et al.*, 1985; Zonenshayn *et al.*, 1987; Paull *et al.*, 1995)、その視覚イメージからガスブルームはガスフレアと呼ばれることもある(Obzhairov *et al.*, 2004; Greinert *et al.*, 2006; Salomatin and Yusupov,

¹ 北見工業大学環境・エネルギー研究推進センター

〒090-8507 北見市公園町165

* 問合せ先: hachi@mail.kitami-it.ac.jp

2011). 表層型 GH の存在地点がこうした遠隔探査により多数特定され、同地点で海底表層堆積物のコアリングを行なうことで天然 GH 結晶が回収されてきた。

本総説では、北見工業大学がこれまでに進めてきたサハリン島沖の表層型天然 GH 研究を中心に最新の研究成果を紹介し、特に GH 結晶特性に影響を及ぼすガス組成の多様性について、何がどこまでわかったのか、についてまとめる。

2. オホーツク海天然 GH の研究史

オホーツク海では、世界各地における天然 GH の研究史の中でも比較的早い時期に発見され、研究が進められてきた。1980 年代後半、千島列島パラムシル島北西沖にて表層型 GH の存在が報告されたのを皮切りとして (Zonenshayn *et al.*, 1987; Lein *et al.*, 1989), サハリン島北東沖の海底下数 m の浅層において微生物起源のメタンを主成分とする天然 GH が発見されている (Ginsburg *et al.*, 1993; Cranston *et al.*, 1994; Ginsburg and Soloviev, 1998)。その後、ロシアとベルギーの各研究機関からなる KOMEX (Kurile-Okhotsk Sea Marine Experiment) プロジェクトが発足し、1998 年から 2004 年にわたり、オホーツク海における地質学・地球物理学・地球化学・古気候学等の各分野にわたる国際共同研究が行なわれた (Biebow and Hütten, 1999; Biebow *et al.*, 2002)。ロシア科学アカデミー極東支部太平洋海洋学研究所 (POI) 所属の調査船、Akademik Lavrentyev 号による LV29 航海では、サハリン島北東沖で多数のガスブルームが観測された (Obzhairov *et al.*, 2004)。オブジロフ・フレアと名付けられたガスブルームの一つでは、実際に表層型 GH が回収され、間隙水地球化学の観点から天然 GH の形成過程について考察されている (Matveeva *et al.*, 2003)。

我が国における表層型 GH 研究の一端は、このサハリン島沖の天然 GH から始まっている。2001 年に北見工業大学で発足した未利用エネルギー研究センター (現: 環境・エネルギー研究推進センター) 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、2003~2006 年

にかけてサハリン島北東沖ラブレソフ海底断層北側にてガス湧出域を多数発見した (Shoji *et al.*, 2005)。当地では海底表層堆積物コア 23 本から天然 GH 結晶が回収され、その結晶特性や間隙水、包接ガス、溶存ガスの特徴等が報告されている (Takeya *et al.*, 2006; 庄子ら, 2009; 南ら, 2009; 八久保ら, 2009b; Hachikubo *et al.*, 2010a)。その後、後継プロジェクトの SSGH (Sakhalin Slope Gas Hydrate) プロジェクトにより、ラブレソフ海底断層南側のガスブルーム密集域にて天然 GH が回収されている (Hachikubo *et al.*, 2011; Minami *et al.*, 2012)。最近では、サハリン島南東沖のテルベニヤリッジ、および南西沖のタートルトラフにおいて天然 GH が発見され (Jin *et al.*, 2013)、引き続き調査が進められている。このように、サハリン島沖では水深 300-1000 m 程度の大斜面上における海底表層の天然 GH の存在が明らかにされつつある。

3. サハリン島周辺の表層型 GH 賦存域

前述の CHAOS, SSGH 両プロジェクトによる天然 GH 採取地点を図 1 に示す。サハリン島北東沖では、水深 390 m の地点名 Giselle から水深 960 m の地点名 CHAOS まで、幅広い水深にわたっている (Hachikubo *et al.*, 2010a)。天然 GH 採取地点の海底付近の水温は、水深の浅い Giselle の -0.6°C を除き、 $+1.8 \sim +2.4^{\circ}\text{C}$ 程度であり (Jin *et al.*, 2006)、いずれの地点でもメタンを主成分とする天然 GH が存在可能な温度圧力環境下にある。サハリン島北東沖の天然 GH の産状は、直径約 10 cm の堆積物コアの大半を占める塊状ないし非常に分厚い層状 (図 2c, 2d)、小さな塊状 (図 2a)、層状や脈状 (図 2b, 2e-g) など様々である。また、サハリン島南東沖 (図 2h) では水深 1050 m、南西沖 (図 2i) では水深 322 m で採取され、層状ないし脈状である。

サハリン島南西沖における天然 GH 採取地点は、日本海最北部のタートルトラフに位置し、SSGH プロジェクトによる 2012 年の LV59 調査航海で初めて発見されて以来、LV62, LV67, LV70 の各調査航海で計 9 本の天然 GH 含有堆積物コアが回収されている (八久保ら, 2016)。このうち、サイト A (6 コア) とサイト B (1 コア) では水深

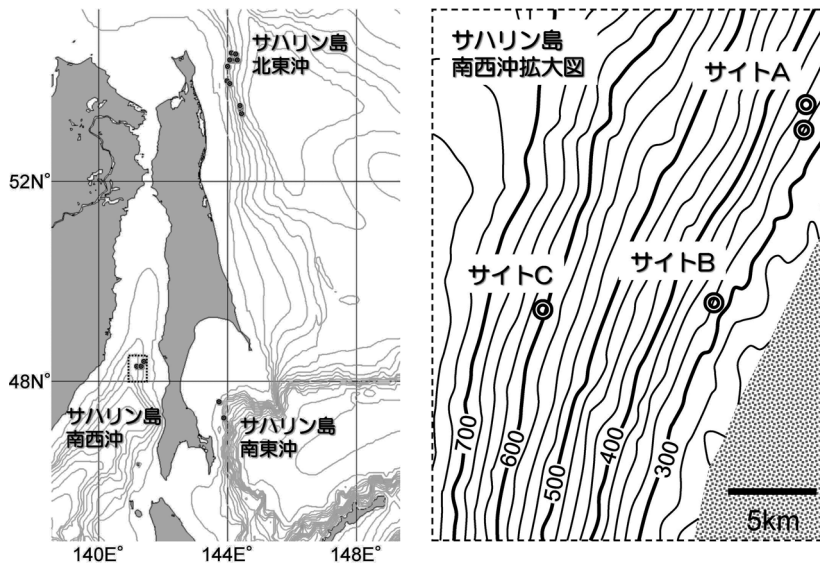


図 1 CHAOS, SSGH 両プロジェクト (2003~2015 年) による、サハリン島周辺での天然 GH 採取地点。右図はサハリン島南西沖タートルトラフにおける採取地点の拡大図。サイト A では 2 地点で採取された。網掛け部分は深度データのない領域。

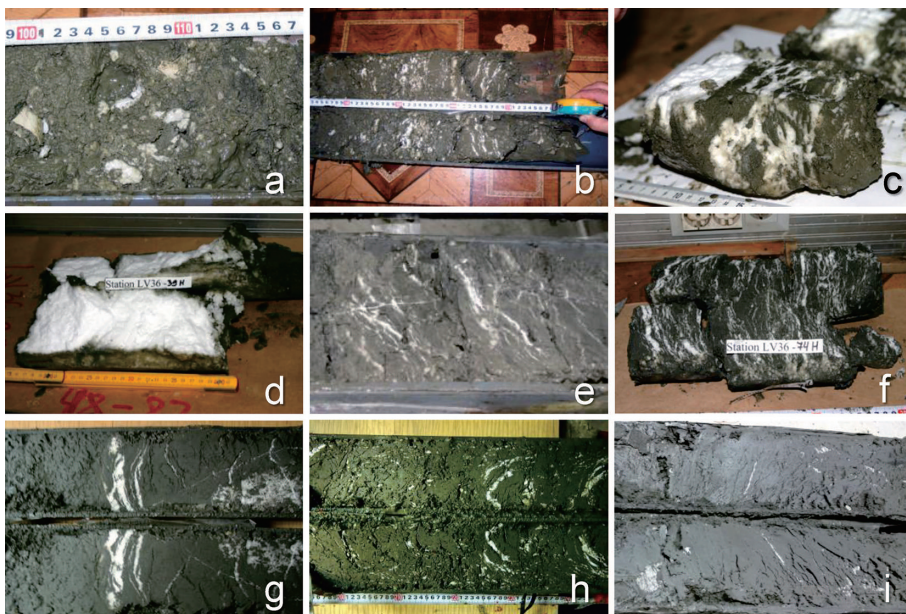


図 2 サハリン島沖で採取された天然 GH (海底堆積物コア中の白い部分)。堆積物コアの直径は約 10 cm。a) LV32-09GC (北東沖 Kitami), b) LV32-13GC (北東沖 Hieroglyph), c) LV36-15H (北東沖 KOPRI), d) LV36-39H (北東沖 KOPRI) e) LV36-61H (北東沖 Giselle), f) LV36-74H (北東沖 Dungeon), g) LV50-33HC (北東沖), h) LV62-08HC (南東沖), i) LV70-07HC (南西沖)。

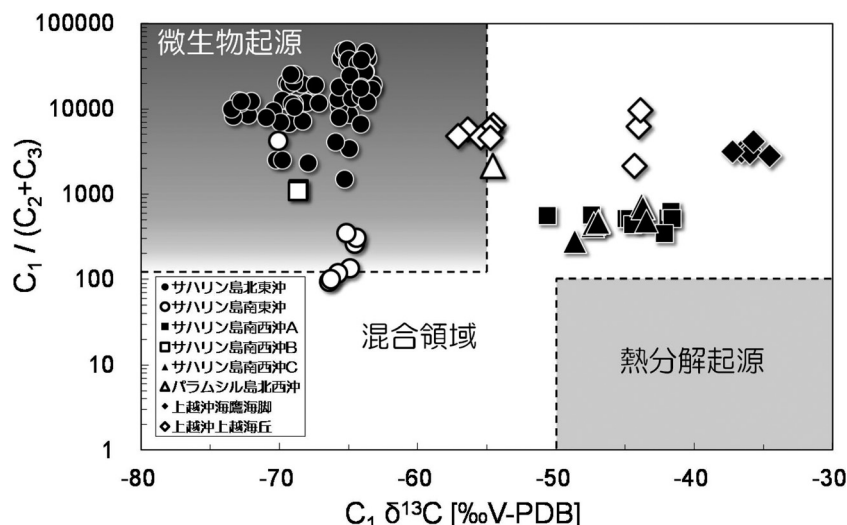


図 3 GH 解離ガスのバーナード・プロット (メタン炭素同位体比とガス組成との関係)。データは、サハリン島北東沖 (Hachikubo *et al.*, 2010; 2011), サハリン島南東沖 (八久保ら, 2014), サハリン島南西沖 (八久保ら, 2016), パラムシル島北西沖 (Lein *et al.*, 1989), 日本海上越沖海鷹海脚・上越海丘 (Hachikubo *et al.*, 2015)。

322–323 m, サイト C (2 コア) では水深 600 m である。特に興味深いのは水深の浅いサイト A・サイト B で, サイト A における海底付近の水温は +0.84°C, 塩分濃度は 34.0‰ である (Jin *et al.*, 2013)。CSMHYD モデル (Sloan, 1998) は, 原料ガス組成や塩分 (NaCl 濃度) などのパラメータを与えることで, GH 相平衡を予測することができる数値モデルである。海水中には NaCl 以外にも他の溶存成分が含まれるが, ここでは文献で報告されている海水の塩分濃度を NaCl 濃度と仮定し, また純粋なメタンハイドレートであると仮定して, CSMHYD モデルで上記の水温・塩分条件下の GH 平衡圧を推定すると 3.27 MPa となる。この圧力は, 海水中の水温・塩分プロファイルを勘案すると, 水深に換算して約 310 m 相当であり, 海底表層の天然 GH は平衡圧に極めて近い状態に置かれていることになる。筆者の知る限り, 世界で最も浅い水深の海底下に存在する天然 GH である。

通常, 海底は天然 GH にとって最も安定な温度圧力環境である。海底下では圧力はさらに増加するものの, 地熱の存在により, 海底から深部に向かって地温は上昇し, ある深度で GH はガスと水に解離する。この深度では音波反射面が形成され

るため, 音波探査では海底疑似反射面 (BSR: Bottom Simulating Reflector) として知られる反射面が検出される (例えば日本エネルギー学会, 2014)。場所は異なるものの, サハリン島北東沖の音波探査データでは島に向かって水深が浅くなるとともに BSR 深度 (海底から BSR までの距離) も浅くなり, 水深 300 m 付近で BSR は海底に達している (Jin *et al.*, 2006)。すなわち, サハリン島南西沖のサイト A・サイト B の天然 GH は海底表層型 GH であると同時に, BSR 近傍の GH でもある。当地の水深 250–330 m にかけて, 極めて多数のガスブルームが観測されており (Jin *et al.*, 2013), BSR が海底面と接する地点で BSR 下部に集積した天然ガスが湧出していると考えられる。

4. 結晶特性を決定するガス起源

図 3 はバーナード・プロット (Bernard *et al.*, 1976) と呼ばれる経験的ダイアグラムであり, 天然 GH を解離させて得たガス中のメタン炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$, V-PDB スケール) と, エタン (C_2)・プロパン (C_3) の和に対するメタン (C_1) のモル比である $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ との関係を示している。すなわち, 海底に堆積した有機物が, 比較的浅層でメタン生成菌により酢酸発酵ないし CO_2 還元経

路を経てメタン ($^{12}\text{CH}_4$ に富む) 主体の天然ガスに変換されたのか、あるいはより深層の高温環境下で地熱により熱分解されて $^{13}\text{CH}_4$ に富む天然ガスとなったのか、を判断する指標となる。なお、 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ が 10 以下の場合、解離ガスの 10% 以上をエタンないしプロパンが占めていることから、天然 GH 結晶は構造 II 型となる (Milkov, 2005; Bourry *et al.*, 2009; Hachikubo *et al.*, 2010b)。これは、構造 II 型をとるプロパンが解離ガスの 10% 以上を占める (例えば、メキシコ湾やカスピ海、マルマラ海など) こと、またメタン・エタン混合ガス系では、ガス組成により構造 II 型を生成する (Subramanian *et al.*, 2000a; 2000b) が理由である。特に後者では、バイカル湖中央湖盆 Kukur 泥火山群で得られた天然 GH の解離ガス組成の約 14~15% が熱分解起源エタンであり (Kida *et al.*, 2006; 2009; Hachikubo *et al.*, 2010b)、またこのタイプの構造 II 型はバイカル湖中央湖盆・南湖盆で普遍的に存在することが明らかになりつつある (Khlystov *et al.*, 2013)。このことから、ガス起源が第一義的に結晶構造を決定し、その物性に影響を及ぼしていると言える。

既に多数のデータが蓄積されているサハリン島北東沖では、メタン $\delta^{13}\text{C}$ が -73.5‰ ~ -63.2‰ 、 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ が 1,500~50,000 の範囲にあり (図 3)、バーナード・プロット上では微生物起源ガスと判断される。これに対し、サハリン島南東沖はメタン $\delta^{13}\text{C}$ が北東沖と同程度であるものの、エタンの割合がやや大きく、 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ は 1 データを除いて 100~350 の範囲にある。サハリン島南西沖サイト B ではこれらの中間にあり、 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ が約 1,100 である。南東沖・南西沖サイト B もおおむね微生物起源ガスの範疇にあり、メタン生成菌の作り出したメタンが主体であるが、南東沖ではエタン・プロパン等の濃度の高い熱分解起源ガスがいくらか混合しているとみられる。

興味深いのは、サハリン島南西沖サイト A・サイト C のガスデータが典型的な微生物起源・熱分解起源・両者の混合領域、のいずれの範疇にも入らないことである。メタン $\delta^{13}\text{C}$ は -50.6‰ ~ -41.6‰ で比較的大きいのに対し、 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ は 280~750 の範囲にあり、熱分解起源ガスとしてはエタン・プロパンの割合が少なすぎる。同様

の例として、日本海上越沖の海鷹海脚・上越海丘で得られた天然 GH 解離ガスが挙げられる (Hachikubo *et al.*, 2015)。これらは南西沖サイト A・サイト C と比較して $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ がさらに 1 桁大きいものの (図 3)、海鷹海脚ではメタンは $\delta^{13}\text{C}$ が約 -35‰ とかなり大きい。元々はエタンやプロパンに富む熱分解起源ガスであったのが、深部からのガス移動による分別効果 (門澤ら, 2006; 早稲田・岩野, 2007) によりエタン・プロパン等が地層に吸着し、メタンのみが海底近傍に達したと解釈されている。また、上越海丘の一部とパラムシル島北西沖の天然 GH では、こうしたガスに海底表層の微生物起源ガスが混入して、メタン $\delta^{13}\text{C}$ がいくらか小さくなったと考えられる。

熱分解起源ガスは通常、構造 II 型出現の要因となるエタンやプロパンに富んでいる。しかしながら、前述のように何らかの要因でエタン・プロパン等が減少し、主として熱分解起源メタンを包接する構造 I 型結晶をとる場合がある。同様の例としては、前述の日本海上越沖 (Hachikubo *et al.*, 2015) のほか、カナダ・マッケンジーデルタの永久凍土層下 (Lorenson *et al.*, 1999)、中米海溝グアテマラ沖 (Kvenvolden, 1995)、バイカル湖の Gorevoy Utes 原油湧出域 (八久保, 2013) が挙げられるが、エタン・プロパン等の除去過程の詳細については、現段階ではいずれも推測の域を出ていない。エタンおよびプロパンは微生物によって選択的に酸化解されるケースもあることから (早稲田ら, 2002; 早稲田, 2009)、微生物による分解過程が天然 GH の結晶構造を間接的に決定している可能性がある。

5. ラマン分光分析による包接ガスの同定

サハリン島沖の各地点で得られた天然 GH 結晶のラマン分光分析の結果を図 4 に示す。結晶の解析方法については、Hachikubo *et al.* (2012) および太田ら (2016b) と同様である。メタンの C-H 対称伸縮モードに起因するピークは、ラマンシフト 2904 cm^{-1} および 2915 cm^{-1} に分離され、面積比がおおむね 3:1 であることから (図 4a)、それぞれ構造 I 型の大ケージ・小ケージに包接されたメタンであることを示唆する。すなわち、前述のガス組成が示すように、いずれもメタンを主成分

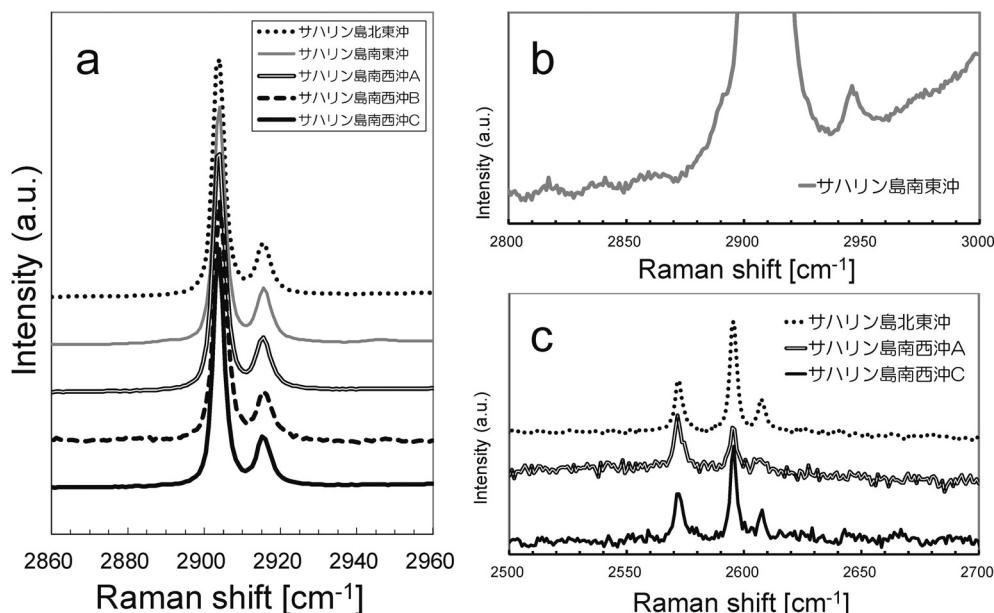


図 4 天然 GH 結晶のラマンスペクトル. a) メタン分子の C-H 対称伸縮振動モード, b) 同拡大図, c) 硫化水素の S-H 対称伸縮振動モード. データは, サハリン島北東沖 (八久保ら, 2009b), サハリン島南東沖 (八久保ら, 2014), サハリン島南西沖 (八久保ら, 2016).

とする構造 I 型の結晶である. ラマンスペクトルを拡大すると, サハリン島南東沖の天然 GH では 2891 cm^{-1} にショルダーがあり, 2946 cm^{-1} には明瞭なピークが存在する (図 4b). これらは構造 I 型の大ケージに包接されたエタンに起因するピークであり (Uchida *et al.*, 2002; Zhong *et al.*, 2016), 南東沖の GH 解離ガスの $C_1/(C_2+C_3)$ が比較的小さい (図 3) ことと調和的である.

ラマンシフト 2600 cm^{-1} 付近には, 硫化水素の S-H 対称伸縮モードに起因する 2595 cm^{-1} (大ケージ) および 2605 cm^{-1} (小ケージ) にそれぞれ対応するピークが現れる (Dubessy *et al.*, 1992). この部分を拡大すると (図 4c), サハリン島北東沖, 南西沖サイト A およびサイト C の天然 GH 結晶で, 小さいながらもこれらのピークが観察される. なお, 2571 cm^{-1} のピークはメタンの変角振動モードである. メタンが深部から大量に供給される海底付近の堆積層では, 海水から供給される SO_4^{2-} イオンを酸化剤として, 微生物による嫌氣的メタン酸化 (AOM: Anaerobic Oxidation of Methane) が起こり, 硫化水素を生成する (例えば Knittel and Boetius, 2009). 硫化水素ハ

イドレートの平衡圧は, メタンハイドレートのそれと比較して 1 オーダー小さい (Sloan, 1998). すなわち, 海底表層型 GH ではその生成環境からほぼ必然的に硫化水素が GH 結晶周辺で発生し, またメタンに対して硫化水素は GH 相に相対的に取り込まれやすいことから, メタン・硫化水素系の混合 GH が生成しやすいと考えられる.

6. メタン以外の包接ガスが GH 平衡圧に及ぼす影響

これまでみてきたように, 天然ガスの主成分はあくまでメタンであるが, サハリン島沖の表層型 GH の解離ガスには硫化水素が含まれている. 解離ガス中の硫化水素濃度には大きな幅があり, サハリン島北東沖では 0~1.5% の範囲である (八久保ら, 2009b). ラマン分光分析による表層型 GH の結晶表面の 2 次元マッピングにより, 数ミクロンのスケールで硫化水素濃度に顕著な不均一性がみられた, との報告もあり (Schicks *et al.*, 2010), 少なくとも均一な混合比の混合ガスから結晶が一樣に生成したとは考えにくい. また, サハリン島南東沖ではエタン濃度が 1% 近くに達する地点が

ある (図 3, ただしプロパン濃度は数 100 ppm 以下である). このエタンの炭素同位体比から, エタンは熱分解起源であると推定されている (八久保ら, 2014). ここでは硫化水素とエタンに焦点を絞り, これらのガスが GH 平衡圧に与える影響を検討してみる.

3 節で用いた CSMHYD モデル (Sloan, 1998) は, 原料ガス組成を入力して包接ガス組成が出力される仕様であるため, 実際の天然 GH 結晶の包接ガス組成となるように, 原料ガス組成を試行錯誤して調整する方法で平衡圧の計算を実施した. 水深が 322–323 m と極めて浅いサハリン島南西沖サイト A で得られた LV62–17HC コア中の天然 GH (硫化水素濃度: 2.4%, エタン濃度: 360 ppm, 八久保ら, 2016) について, 3 節で用いたのと同じ温度・塩分条件下 (+0.84°C, 34.0‰, Jin *et al.*, 2013) における平衡圧を CSMHYD モデルで再計算すると, 3.18 MPa となる. この値は, 純粋なメタンハイドレートであると仮定して計算した場合 (3 節参照) より約 0.1 MPa 小さく, 水深に換算して約 10 m 程度の差となる. なお, この試料のエタン濃度は, 硫化水素濃度と比較するとかなり小さく, 平衡圧低下にはほとんど寄与していない.

一方, サハリン島南東沖で得られた, LV62–08HC コア中の天然 GH (硫化水素濃度: 0.72%, エタン濃度: 1.02%, 八久保ら, 2014) についても同様に計算すると, 海底における温度 +2.30°C・塩分濃度 34.4‰ (Jin *et al.*, 2013) の条件下では, 平衡圧は 3.70 MPa となる. 純粋なメタンハイドレートの場合の平衡圧は 3.76 MPa であり, その差は 0.06 MPa (水深換算で 6 m) でしかない. エタンが平衡圧を下げる効果は硫化水素よりもさらに小さく, 影響は限定的であると考えられる. 結論として, サハリン島沖の天然 GH にみられるような 1~2% 程度の硫化水素やエタンは, GH 平衡圧を劇的に低下させる存在ではないことが示された.

7. おわりに

サハリン島沖で得られた表層型の天然 GH は, メタン以外にも硫化水素やエタンを最大で 1~2% 程度包接している. 硫化水素とエタンはそれ

ぞれ, GH 平衡圧を低下させる効果があるものの, GH 包接ガスのガス組成では影響が小さいことがわかった. しかしながら, サハリン島南西沖の水深 322 m の海底で発見された天然 GH は, 現段階では最浅記録であるものの, 周辺には水深 200 m 台の海底からもガスプルームが上がっている. ロシア・バイカル湖でみられる構造 II 型のメタン・エタン混合 GH は, 構造 I 型の結晶が一部解離して二次的に生成した結晶であり (Manakov *et al.*, 2013), 室内実験でも二次生成過程が検証されている (太田ら, 2016a). すなわち, エタンだけではなく硫化水素も濃縮するような同様のプロセスが存在すれば, さらに浅い水深でも天然 GH が見つかる可能性がある. その場合, 高濃度の硫化水素やエタンは GH 物性, 例えば GH 解離熱に影響を及ぼす. メタン・エタン系混合 GH の解離熱のガス組成依存性 (八久保ら, 2009a) にしたがって, バイカル湖の構造 II 型結晶の解離熱が構造 I 型結晶の約 2 割増 (Hachikubo *et al.*, 2012) となるように, メタン・硫化水素系 (松田ら, 2013) においても硫化水素濃度とともに解離熱が増加すると考えられる.

謝 辞

ロシア科学アカデミー極東支部太平洋海洋学研究所所属の調査船 Akademik M. A. Lavrentyev 号の乗組員および乗船研究者各位には, 天然 GH 試料採取でお世話になりました. なお, 本研究では文部科学省科学研究費補助金 (基盤研究 B: 26303021, 基盤研究 C: 22540485, 若手研究 B: 19740323) の助成を受けた.

文 献

- Bernard, B.B., Brooks, J.M. and Sackett, W.M. (1976): Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **31**, 48–54.
- Biebow, N. and Hütten E. (Eds.) (1999): Cruise report KOMEX I and II: RV Professor Gagarinsky cruise 22, RV Akademik Lavrentyev cruise 28, GEOMAR Rep 82, Kiel, 188 pp.
- Biebow, N., Kulinich, R. and Baranov, B. (Eds.) (2002): Cruise report KOMEX II: RV Akademik Lavrentyev

- cruise LV29. IORAS, POI and GEOMAR, 97 pp.
- Bourry, C., Chazallon, B., Charlou, J.L., Donval, J.P., Ruffine, L., Henry, P., Geli, L., Çagatay, M.N., İnan, S. and Moreau, M. (2009) : Free gas and gas hydrates from the Sea of Marmara, Turkey. Chemical and structural characterization. *Chem. Geol.*, **264**, 197–206.
- Cranston, R.E., Ginsburg, G.D., Soloviev, V.A. and Lorenson, T.D. (1994) : Gas venting and hydrate deposits in the Okhotsk Sea. *Bull. Geol. Soc. Den.*, **41**, 80–85.
- Dubessy J., Boiron, M.-C., Moissette, A., Monnin, C. and Sretenskaya, N. (1992) : Determination of water, hydrates, and pH in fluid inclusions by micro-Raman spectroscopy. *Eur. J. Mineral.*, **4**, 885–894.
- Ginsburg, G.D. and Soloviev, V.A. (1998) : *Submarine gas hydrates*, VNIIOkeangeologia, St. Petersburg, 216 pp.
- 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-Mar. Lett.*, **13** (1), 41–48.
- Greiner, J., Artemov, Y., Egorov, V., De Batist, M. and McGinnis, D. (2006) : 1300-m-high rising bubbles from mud volcanoes at 2080 m in the Black Sea : Hydro-acoustic characteristics and temporal variability. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **244**, 1–15.
- 八久保晶弘, 木田真人, 奥田 充, 坂上寛敏, 庄子 仁 (2009a) : メタン・エタンからなる混合ガスハイドレートの解離熱. 雪氷, **71** (5), 341–351.
- 八久保晶弘, 坂上寛敏, 南 尚嗣, 布川 裕, 庄子 仁, Matveeva, T., Jin, Y.K. and Obzhairov, A. (2009b) : 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. 地学雑誌, **118** (1), 207–221.
- Hachikubo, A., Krylov, A., Sakagami, H., Minami, H., Nunokawa, Y., Shoji, H., Matveeva, T., Jin Y.K. and Obzhairov, A. (2010a) : Isotopic composition of gas hydrates in subsurface sediments from offshore Sakhalin Island, Sea of Okhotsk. *Geo-Mar. Lett.*, **30**, 313–319.
- Hachikubo, A., Khlystov, O., Krylov, A., Sakagami, H., Minami, H., Nunokawa, Y., Yamashita, S., Takahashi, N., Shoji, H., Nishio, S., Kida, M., Ebinuma, T., Kalmychikov, G. and Poort, J. (2010b) : Molecular and isotopic characteristics of gas hydrate-bound hydrocarbons in southern and central Lake Baikal. *Geo-Mar. Lett.*, **30**, 321–329.
- Hachikubo, A., Tatsumi, K., Sakagami, H., Minami, H., Yamashita, S., Takahashi, N., Shoji, H., Jin, Y.K., Vereshchagina, O. and Obzhairov, A. (2011) : Molecular and isotopic compositions of hydrate-bound hydrocarbons in subsurface sediments from offshore Sakhalin Island, Sea of Okhotsk. *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*, Edinburgh, UK, <http://www.pet.hw.ac.uk/icgh7/papers/icgh2011Final00014.pdf> (2016.12.31 閲覧)
- Hachikubo, A., Khlystov, O., Kida, M., Sakagami, H., Minami, H., Yamashita, S., Takahashi, N., Shoji, H., Kalmychikov, G. and Poort, J. (2012) : Raman spectroscopic and calorimetric observations on natural gas hydrates obtained from southern and central Lake Baikal. *Geo-Mar. Lett.*, **32** (5–6), 419–426.
- 八久保晶弘 (2013) : 天然ガスハイドレート結晶構造に及ぼすガスの組成とその起源 —ロシア・バイカル湖の結晶構造 II 型ハイドレートの例—. 低温科学, **71**, 141–151.
- 八久保晶弘, 坂上寛敏, 南 尚嗣, 山下 聡, 高橋信夫, 庄子 仁, Vereshchagina, O., Jin, Y.K. and Obzhairov, A. (2014) : サハリン島南東・南西沖の天然ガスハイドレートの特徴. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 横浜, <http://www2.jpгу.org/meeting/2014/session/PDF/M-IS22/MIS22-07.pdf> (2016.12.31 閲覧)
- Hachikubo, A., Yanagawa, K., Tomaru, H., Lu, H. and Matsumoto, R. (2015) : Molecular and isotopic composition of volatiles in gas hydrates and in pore water from Joetsu Basin, eastern margin of Japan Sea. *Energies*, **8**, 4647–4666.
- 八久保晶弘, 太田有香, Jin, Y.K., Obzhairov, A., 竹谷敏, 坂上寛敏, 南 尚嗣, 山下 聡, 高橋信夫, 庄子 仁 (2016) : サハリン島南西沖タートルトラフで採取された天然ガスハイドレートの特徴について. 第 8 回メタンハイドレート総合シンポジウム講演集 (CSMH-8 2016), 35–38.
- Jin, Y.K., Obzhairov, A., Shoji, H. and Mazurenko, L. (Eds.) (2006) : Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea (CHAOS-III Project), Report of R/V Akademik M.A. Lavrentyev Cruise 39. Korea Polar Research Institute, Incheon, ISSN: 978–89–960160, 132 pp.
- Jin, Y.K., Shoji, H., Obzhairov, A. and Baranov, B. (Eds.) (2013) : Operation Report of Sakhalin Slope Gas Hydrate Project 2012, R/V Akademik M.A. Lavrentyev Cruise 59. Korea Polar Research Institute, Incheon, 163 pp.
- Khlystov, O., De Batist, M., Shoji, H., Hachikubo, A., Nishio, S., Naudts, L., Poort, J., Khabuev, A., Belousov, O., Manakov, A. and Kalmychikov, G. (2013) : Gas hydrate of Lake Baikal : Discovery and varieties. *J. Asian Earth Sci.*, **62**, 162–166.
- 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. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L24603, doi : 10.1029/2006GL028296.
- Kida, M., Hachikubo, A., Sakagami, H., Minami, H., Krylov, A., Yamashita, S., Takahashi, N., Shoji, H., Khlystov, O., Poort, J. and Narita, H. (2009) : Natural gas hydrates with locally different cage occupancies and hydration numbers in Lake Baikal. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **10**, Q05003, doi : 10.1029/2009GC002473.
- Knittel, K. and Boetius, A. (2009) : Anaerobic oxidation of methane : progress with an unknown process. *Annu. Rev. Microbiol.*, **63**, 311-34.
- Kvenvolden, K. A. (1995) : A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate. *Org. Geochem.*, **23** (11/12), 997-1008.
- Lein, A. Yu., Gal'chenko, V. F., Pokrovsky, B. G., Shabayeva, I. Yu., Chertkova L. V. and Miller, Yu. M. (1989) : Marine carbonate nodules as a result of processes of microbe oxidizing of gashydrate methane of the Sea of Okhotsk. *Geokhimiya*, **10**, 1396-1406.
- Lorenson, T. D., Whiticar, M. J., Waseda, A., Dallimore, S. R. and Collett, T. S. (1999) : Gas composition and isotopic geochemistry of cuttings, core and gas hydrate from the JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well. In : Dallimore, S. R., T. Uchida and T. S. Collett (Eds.), Scientific Results from JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 Gas Hydrate Research Well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada, Geological Survey of Canada Bulletin, **544**, 143-164.
- Manakov, A. Yu., Khlystov, O. M., Hachikubo, A. and Ogienko, A. G. (2013) : A physicochemical model for the formation of gas hydrates of different structural types in K-2 mud volcano (Kukui Canyon, Lake Baikal). *Russ. Geol. Geophys.*, **54**, 475-482.
- 松田直樹, 八久保晶弘, 竹谷 敏, 坂上寛敏, 庄子 仁 (2013) : メタン・硫化水素混合ガスハイドレートの解離熱測定, 雪氷研究大会 (2013・北見) 講演予稿集.
- 松本 良, 奥田義久, 蛭田明宏, 戸丸 仁, 竹内瑛一, 山王梨紗, 鈴木麻希, 土永和博, 石田泰士, 石崎 理, 武内里香, 小松原純子, Freire, A. F., 町山栄章, 青山千春, 上嶋正人, 弘松峰男, Snyder, G., 沼波秀樹, 佐藤幹夫, 的場保望, 中川 洋, 角和善隆, 荻原成騎, 柳川勝則, 砂村倫成, 後藤忠則, 廬海龍, 小林武志 (2009) : 日本海東縁, 上越海盆の高メタンフラックス域におけるメタンハイドレートの成長と崩壊. 地学雑誌, **118** (1), 43-71.
- 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-Mar. Lett.*, **23** (3/4), 278-288.
- Merewether, R., Olsson, M. S. and Lonsdale, P. (1985) : Acoustically detected hydrocarbon plumes rising from 2-km depths in Guaymas Basin, Gulf of California. *J. Geophys. Res.*, **90** (B4), 3075-3085.
- メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム (2016) : フェーズ 3 実行計画. <http://www.mh21japan.gr.jp/mh21wp/wp-content/uploads/bf75702b08f7ebb1ab272c799599478f.pdf> (2016.12.31 閲覧)
- 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. *Org. Geochem.*, **36**, 681-702.
- Milkov, A. V. and Sassen, R. (2002) : Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces. *Mar. Petrol. Geol.*, **19**, 1-11.
- 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, Matveeva, T., Jin, Y. K., Obzhairov, A. and 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** (1), 194-206.
- Minami, H., Tatsumi, K., Hachikubo, A., Yamashita, S., Sakagami, H., Takahashi, N., Shoji, H., Jin, Y. K., Obzhairov, A., Nikolaeva, N. and Derkachev, A. (2012) : Possible variation in methane flux caused by gas hydrate formation off Sakhalin Island, Russia. *Geo-Mar. Lett.*, **32** (5-6), 525-534.
- 門澤伸昭, 金子光好, 大澤正博 (2006) : 基礎試錐「佐渡南西沖」の掘削結果に基づいた佐渡～富山湾海域における石油システムの考察. 石油技術協会誌, **71** (6), 618-627.
- 日本エネルギー学会 (編), (2014) : 非在来型天然ガスのすべて～エネルギー資源の新たな主役 (コールベッドメタン・シェールガス・メタンハイドレート)～. 日本工業出版, 270 pp.
- Obzhairov, A., Shakirov, R., Saluk, A., Suess, E., Biebow, N. and Salomatin, A. (2004) : Relations between methane venting, geological structure and seismo-tectonics in the Okhotsk Sea. *Geo-Mar. Lett.*, **24**, 135-139.
- 太田有香, 八久保晶弘, 竹谷 敏 (2016a) : メタン・エタン混合ガスハイドレート解離時のエタン安定同位体分別. 北海道の雪氷, **35**, 99-102.
- 太田有香, 八久保晶弘, 竹谷 敏 (2016b) : 細孔中に生成したメタンハイドレートの熱分析およびメタン安定同位体分析. 雪氷, **78** (5), 281-290.
- Paull, C. K., Ussler III, W., Borowski, W. S. and Spiess, F.

- N. (1995) : Methane-rich plumes on the Carolina continental rise : Associations with gas hydrates. *Geology*, **23** (1), 89–92.
- Salomatin, A.S. and Yusupov, V.I. (2011) : Acoustic investigations of gas “flares” in the Sea of Okhotsk. *Oceanology*, **51** (5), 857–865.
- Sassen, R., MacDonald, I.R., Guinasso, N.L. Jr., Joye, S., Requejo, A.G., Sweet, S.T., Alcalá-Herrera, J., DeFreitas, D.A. and Schink, D.R. (1998) : Bacterial methane oxidation in sea-floor gas hydrate : Significance to life in extreme environments. *Geology*, **26** (9), 851–854.
- Schicks, J.M., Ziemann, M.A., Lu, H. and Ripmeester, J.A. (2010) : Raman spectroscopic investigations on natural samples from the Integrated Ocean Drilling Program (IODP) Expedition 311 : Indications for heterogeneous compositions in hydrate crystals. *Spectrochimica Acta Part A*, **77**, 973–977.
- 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 Trans. AGU*, **86** (2), 13–24.
- 庄子 仁, Jin, Y.K., Obzhairov, A., Salomatin, A., Baranov, B., Gladysch, V., 八久保晶弘, 南 尚嗣, 山下 聡, 高橋信夫 (2009) : オホーツク海のメタンハイドレートとプルーム, 地学雑誌, **118** (1), 175–193.
- Sloan, E.D. Jr. (1998): *Clathrate hydrates of natural gases (2nd ed.)*. Marcel Dekker Inc., New York, 705 pp.
- Subramanian, S., Kini, R.A., Dec, S.F. and Sloan, E.D. Jr. (2000a) : Evidence of structure II hydrate formation from methane + ethane mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, **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. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5763–5771.
- Takeya, S., Kida, M., Minami, H., Sakagami, H., Hachikubo, A., Takahashi, N., Shoji, H., Soloviev, V., Wallmann, K., Biebow, N., Obzhairov, A., Salomatin, A. and Poort, J. (2006) : Structure and thermal expansion of natural gas clathrate hydrates. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 2670–2674.
- Uchida, T., Takeya, S., Kamata, Y., Ikeda, I.Y., Nagao, J., Ebinuma, T., Narita, H., Zatsepina, O. and Buffett, B. A. (2002) : Spectroscopic observations and thermodynamic calculations on clathrate hydrates of mixed gas containing methane and ethane : determination of structure, composition and cage occupancy. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12426–12431.
- 早稲田周, 岩野裕継, 武田信従 (2002) : 地球化学からみた天然ガスの成因と熟成度. 石油技術協会誌, **67** (1), 3–15.
- 早稲田周, 岩野裕継 (2007) : ガス炭素同位体組成による貯留層評価. 石油技術協会誌, **72** (6), 585–593.
- 早稲田周 (2009) : マッドガス同位体検層. 石油技術協会誌, **74** (1), 107–110.
- Zhong, J.-R., Zeng, X.-Y., Zhou, F.-H., Ran, Q.-D., Sun, C.-Y., Zhong, R.-Q., Yang, L.-Y., Chen, G.-J. and Koh, C.A. (2016) : Self-preservation and structural transition of gas hydrates during dissociation below the ice point : an in situ study using Raman spectroscopy. *Sci. Rep.*, **6**, 38855, doi : 10.1038/srep38855.
- Zonenshayn, L.P., Murdmaa, I.O., Baranov, B.V., Kuznetsov, A.P., Kuzin, V.S., Kuz'min, M.I., Avdeyko, G.P., Stunzhas, P.A., Lukashin, V.N., Barash, M.S., Valyashko, G.M. and Demina, L.L. (1987) : An underwater gas source in the Sea of Okhotsk west of Paramushir Island. *Oceanology*, **27**, 598–602.

Near-surface gas hydrates retrieved off Sakhalin Island

Akihiro HACHIKUBO^{1*}

¹ *Environmental and Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology,
165 Koen-cho, Kitami 090-8507*

* *Corresponding author: hachi@mail.kitami-it.ac.jp*

(2016 年 12 月 31 日受付, 2017 年 1 月 28 日改稿受付, 2017 年 1 月 31 日受理)