

# 深海底下に胚胎するメタンハイドレート

## —ODP Leg 164ハイドレートのX線CTおよびNMRを用いた分析—

内田 隆<sup>1)</sup>・山本純治<sup>1)</sup>・岡田真一<sup>1)</sup>・早稲田周<sup>1)</sup>・馬場 敬<sup>1)</sup>・  
岡津弘明<sup>2)</sup>・松本 良<sup>3)</sup>・ODP Leg 164乗船研究者

### 1. はじめに

天然ガスは、燃焼時に汚染物質の発生が少ない、地球環境にやさしいクリーンなエネルギー資源であり、広域にわたって賦存するとともに、その埋蔵量が非常に豊富である。エネルギー資源の乏しいわが国においては、日本列島周辺海域にも多量に賦存する可能性を秘めているメタンハイドレートは、将来の天然ガス資源として期待されている(松本, 1995)。平成7年度から始まった「国の第8次基礎調査」の一環として、メタンハイドレートの資源量評価を目的とした基礎物探および基礎試錐が予定されており、同時にこれらの調査に向けて石油公団石油開発技術センターおよび石油開発会社などを中心に共同研究「メタンハイドレート開発技術」が開始された。

深海底下に胚胎するメタンハイドレートは、その賦存地域の分布が深海底下や永久凍土層下に限られているため、天然の試料はきわめて手に入りにくい。そのような中で、1995年掘削された国際深海掘削計画(ODP)の第164節航海(Leg 164)において天然のメタンハイドレート試料が回収され、諸分析に供されたことはきわめて意義が大きい。

米国フロリダ半島沖ブレークリッジにおいて掘削されたODP Leg 164では、BSRを貫く海底下深度700m程度までの掘削が数サイトで実施され、多くの天然のメタンハイドレート試料が回収されただけでなく、数多くのデータや新知見が得られた。今回、その一部のメタンハイドレート試料について、最先端の

テクノロジーを駆使してX線CTやNMR(Nuclear Magnetic Resonance:核磁気共鳴)などの分析をはじめ、諸化学/地化学分析を実施した。

本稿では、ODP Leg 164で得られたメタンハイドレート試料についてのX線CTおよびNMRによる分析結果を中心に紹介する。

### 2. 分析試料および分析方法

#### 2-1 分析試料

X線CTおよびNMRの測定に供したメタンハイドレート試料は、ODP Leg 164のSite997から得られた#14試料である。この天然メタンハイドレート試料は、1995年12月9日に船上にて採取され、直ちに圧力容器中で約98気圧のヘリウムガスによって加圧した上、ドライアイスによって冷凍保管された(松本ほか, 1996)。この試料は、ほぼ同様の温度圧力条件下で、12月26日にマイアミから千葉の石油資源開発(株)技術研究所に空輸された後、-50~-25℃の大型冷凍庫内にて加圧冷凍して保管された。その運搬には、ドライアイスを含めたアイスボックス(-80℃)を用いた。採取後約2ヵ月を経た1996年1月下旬に、X線CTおよびNMRの測定とともに分解後のガスおよび水の化学組成や同位体分析などを実施した。この時点で、外見上のみならず測定分析結果からもメタンハイドレート試料の保存状況はきわめて良好であったものと判断される。

このメタンハイドレート試料は、海底下深度330m

1) 石油資源開発(株) 技術研究所：  
〒261 千葉市美浜区浜田1-2-1  
2) 石油公団石油開発技術センター  
3) 東京大学大学院理学系研究科

キーワード：メタンハイドレート、ガスハイドレート、深海底、X線CT、NMR、天然ガス、バクテリア、熱分解、ODP

から採取され、船上での観察でノジュール状メタンハイドレートと記載されたものである。回収直後の最大長は、約30cm、直径6cm程度である。この中、長さ17cmのメタンハイドレート試料はウッズホール海洋研究所に送付された。また、残りの試料は約6cmのピース2個として東京大学へ送られ、その一方のピースが今回の測定対象の試料である。

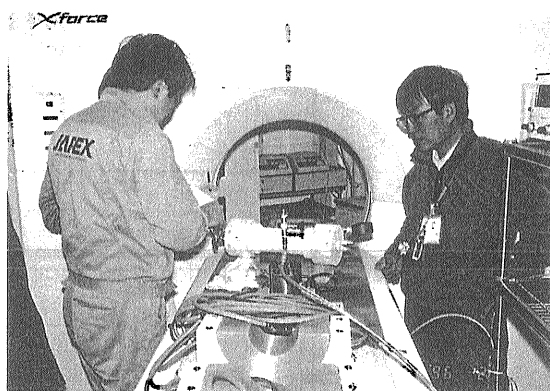
## 2-2 分析方法

### (1) X線CT

今回、天然のメタンハイドレート試料の測定に用いたのは石油公団石油開発技術センター所有の東芝社製X線CT装置Xforceであり(第1図)、主に貯留層内の流体流動特性の解析を目的として医療用のX線CT装置を岩石試料分析用に応用したものである。この装置の特徴には、①高速スキャンが可能で試料の測定に要する時間が短いため、標準状態で分解しやすいハイドレートや岩石中の流体流動などの観測に適する、②試料を回転する必要がなく測定台(寝台)上に固定して測定できる、③検出器のチャンネル数が896と多く、画質や画像データの精度が高い、④X線管電圧を4段階に切り替え可能、などがある。これらの特徴の中、①～③はメタンハイドレートの分析にとってきわめて有利である。ただし、Xforceは出力電圧がかなり小さいため(130kV最大)、分解能(画像のピクセルサイズ)は $350\mu\text{m}$ と産業用CTに比べて若干落ちる反面、産業用CTより高電流を流せるため短時間で測定可能となる(岡津, 1995)。なお、通常の試料観察では、断層イメージのスライス厚は1または2mmである。

冷凍庫内(-50℃)で、メタンハイドレート試料をアルミ製の圧力ホルダー中にヘリウムガスで加圧封入し、ドライアイスを含めたアイスボックス(-80℃)を用いてX線CT装置まで運搬した。

X線CT装置による測定では、アルミ製圧力ホルダー中に格納されたメタンハイドレートと、ホルダーから出して大気中室温下でのメタンハイドレートの測定を行った。後者は、アルミ製のホルダーのX線透過率の減少の影響を取り除くことを目的とした測定である。また、その際同時に氷とドライアイスを比較測定した。これは、メタンハイドレートと氷は密度の差があまりないことから、両者のCT値が近接すると予想されたためである。50枚の断層イメージを測定



第1図 X線CTスキャナXforce。メタンハイドレートをセットしているところ。後方がX線CT装置で、写真中央はメタンハイドレートが封入されたアルミ製の高圧ホルダーである。

する時間は、約3分程度である。

### (2) NMR

原子は、原子核と電子によって構成されているが、これらの原子核の中、 $^1\text{H}$ (プロトン)、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{29}\text{Si}$ などの磁気モーメントを持つ核種は、強磁場中では磁場方向とその反対方向に向くものがあり、その結果エネルギー準位に差を生じる。このエネルギー準位に相当する電磁波を試料に照射して特定の周波数を持つ振動磁場を与えると、核のエネルギー準位に遷移が起こり、照射した電磁波は吸収される。この現象が、核磁気共鳴と呼ばれるものである。NMR分析は、電磁波が試料によって吸収されて、分子のエネルギー準位がシフトすることによって放出(緩和)されるエネルギーの強度を、スペクトル情報として取り出すものである。

NMRによる測定は、様々な分子環境の違いを判別する際に有効であり、近年では固体NMR分析のために検出感度を向上させるクロスポラリゼーション(CP)と高分解能データを得るマジックアングルスピンニング(MAS)の機能を持つ高分解能固体NMRが用いられるようになった。固体NMRの最大の特徴は、固体を構成する原子周辺の微小領域の構造に関する情報が得られることであり、X線回折法による長周期の結晶構造を解明するのと対照的である(内田ほか, 1996)。

メタンハイドレートでは、①ハイドレート中に含有される炭化水素成分の同定および存在比、②ハイドレートの結晶系の判定、③ケージタイプ別のゲス

第1表 ハイドレートに対する固体NMRの測定核種毎の分析目的  
(内田ほか,1996)

	NMR Nucleus						
	<sup>1</sup> H	<sup>2</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>19</sup> F	<sup>31</sup> P	<sup>77</sup> Se	<sup>129</sup> Xe
Host motion	○	○					
Guest motion	○	○	○	○	○	○	
Identification of hydrocarbon guest			○				
Relative cage occupancy (sensitivity to cage size)		○	○	○	○	○	○
Sensitivity to cage symmetry		○	○	○	○	○	○
Characterization of structure-H hydrate		○					○
Studies of natural gas hydrate	○		○				

ト分子の占有率, ④ ゲスト分子の運動特性の異方性および ⑤ 水分子の運動特性などに関する情報, などを得ることができる(第1表)。メタンハイドレートに比べて安定領域が広いキセノン(Xe)ハイドレートをはじめ, 様々なガスハイドレートにおけるゲスト分子の占有率がNMRによって定量的に測定され, ガスハイドレートの結晶構造などが詳細に検討されている(Ripmeester and Ratcliffe, 1988)。NMRからは, ゲスト分子のケージ毎の占有状況や占有率だけではなく, ゲスト分子の運動の異方性をはじめガスハイドレートの結晶構造中の水の特徴的な分子運動などの情報も得られる(Davidson et al., 1986)。今回, 天然のメタンハイドレート試料の分析に用いたNMR装置は, プルカー社製AMX-400に固体専用プローブを装着したものである。

冷凍庫内で, メタンハイドレートを乳鉢で粉碎した粉末試料をNMR試料容器ロータ(内径8mm, 奥行き10mmの酸化ジルコニウム製円筒)にスパチュラで押し詰め, そのロータを液体窒素に一時的に浸して運搬し, 手早くNMRのプローブに装着する。装着したロータに液体窒素を気化させて脱水した約-70℃の窒素ガスを吹き付けることによって約3,000回/秒の高速回転を安定的に維持するとともに, 同時に試料を低温に保持する機構を施した。スペクトル情報を繰り返して収集して積算(今回は, 1,000回)するため, 1回の測定時間は約1時間である。

(3) ガスの炭化水素組成・同位体組成

メタンハイドレート中の包接メタンガスの炭化水素組成の分析には, 島津社製GC-7A型ガスクロマトグラフを用いた。また, メタンの炭素および水素同位体組成の分析は以下の方法で行った。真空ラインに直結したガスクロマトグラフで分離したメタンを850℃に加熱した酸化銅炉に通し, 炭酸ガスと水に変換する。生成した水については, 480℃で亜鉛と反応させ, 水素ガスに還元する。炭酸ガスと水素ガスを安定同位体質量分析計(VGアイソテック社製SIRA Series II)にて測定する。同位体組成は, 以下の式によって標準試料からの千分率偏差( $\delta^{13}C$ ,  $\delta D$ ; ‰)で表示する。

$$\delta R_a (\text{‰}) = \{ [(R_a/R_b)_{\text{sample}} / (R_a/R_b)_{\text{standard}}] - 1 \} \times 1000$$

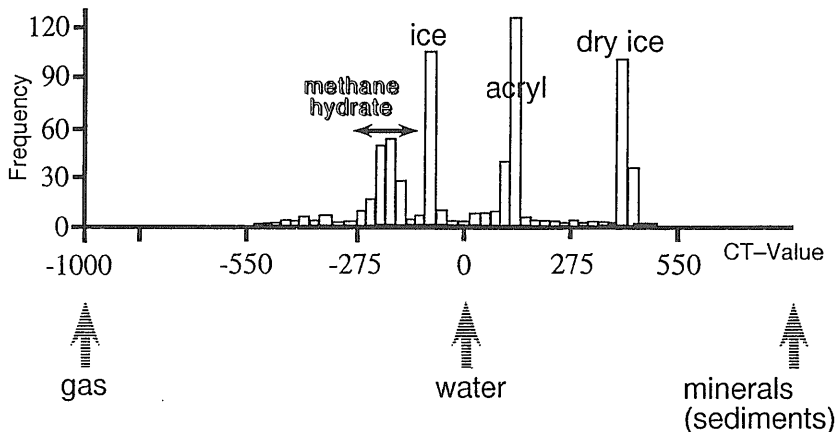
ここで $R_a/R_b$ は $^{13}C/^{12}C$ または $D/H$ を表す。

標準試料は炭素がPDB (Pee Dee Belemnite), 水素がSMOW (Standard Mean Ocean Water)である。分析誤差はメタン炭素同位体組成が $\pm 0.15\text{‰}$ , メタン水素同位体組成が $\pm 3\text{‰}$ 程度である。

3. 分析結果

3-1 X線CT

ODP Leg 164から得られたメタンハイドレート試料について測定したX線CTイメージを口絵1,2および3に示す。口絵1の写真中心部のアクリル円筒内の円形部分がメタンハイドレートを含む堆積物試料



第2図  
メタンハイドレート試料のCT値の頻度分布(内田ほか, 1996)。口絵1のメタンハイドレートを含む堆積物試料のCT値分布を示し、ヒストグラム上では鉱物(CT値は1000前後)は表示されていない。メタンハイドレートは、アクリルをはじめドライアイス、氷と明瞭に識別できる。

(直径1インチの円柱状試料)の断層イメージであり、CT値の比較のためにドライアイス(左部)および氷(右部)を同時に測定した。第2図には、口絵1におけるCT値の頻度分布を示したが、氷のCT値は-65程度、アクリルは140程度、そしてドライアイスは400程度であることが分かる。一方、メタンハイドレートはそれほど均一なCT値を示さないものの-100~-250程度の範囲に入り、氷と水のCT値領域とは重複しないことが分かる。なお、ヒストグラム上ではCT値が1000前後である堆積物は表示していない。

一方、口絵3からは、ノジュール状の比較的大きなメタンハイドレート中に堆積物(鉱物)がわずかに含まれていることが観察される。

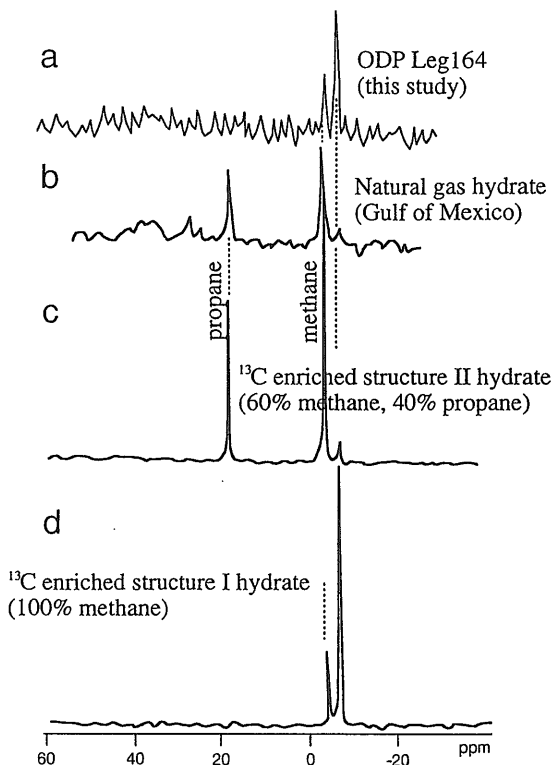
なお、メタンハイドレートは十分冷凍されていたので、大気中室温下での測定でも外見上のみならず測定結果からもメタンハイドレートの性状に変化は認められなかった。

### 3-2 NMR

メタンハイドレート試料について実施した<sup>13</sup>C NMR測定結果を、第3図aに示す。横軸は試料に照射した電磁波の固有周波数からのシフトの程度を表す。-3ppmおよび-7ppm付近に現れるピークは、それぞれメタンハイドレートの小ケージ(small cage)および大ケージ(large cage)中に包接されているメタンガス分子を示す。なお、エタンやプロパンなどの炭化水素は検出されていない。

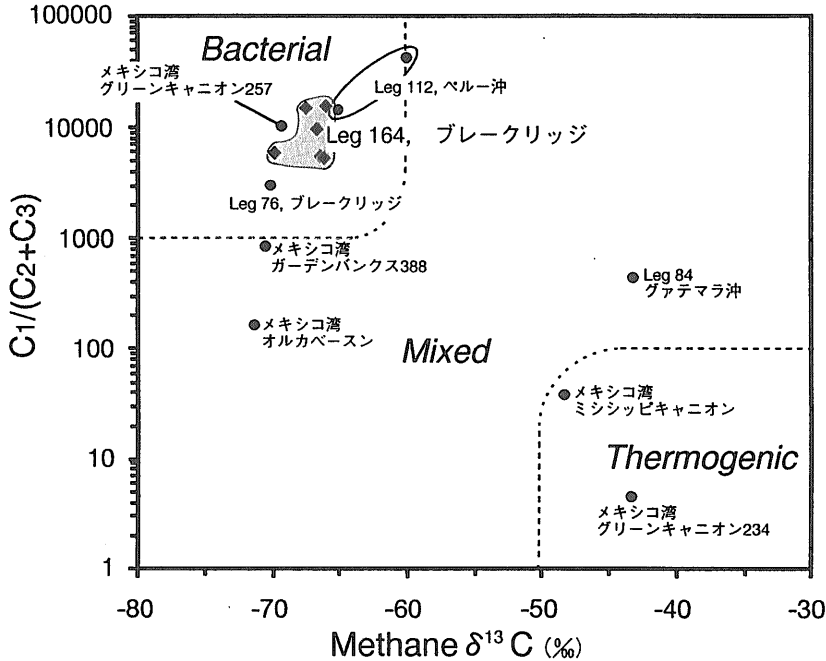
### 3-3 ガス組成

地層中の炭化水素の起源は、堆積物浅部でのバ



第3図  
メタンハイドレート試料の<sup>13</sup>C CP/MAS NMRスペクトル(内田ほか, 1996)。

a: ODP Leg 164メタンハイドレート試料(今回の分析)、b: メキシコ湾から採取された天然ガスハイドレート試料、c: <sup>13</sup>Cメタン・プロパンガスを用いて合成された構造II型ハイドレート試料、d: <sup>13</sup>Cメタンガスを用いて合成された構造I型ハイドレート試料。b, c, dはRipmeester and Ratcliffe (1988)による。

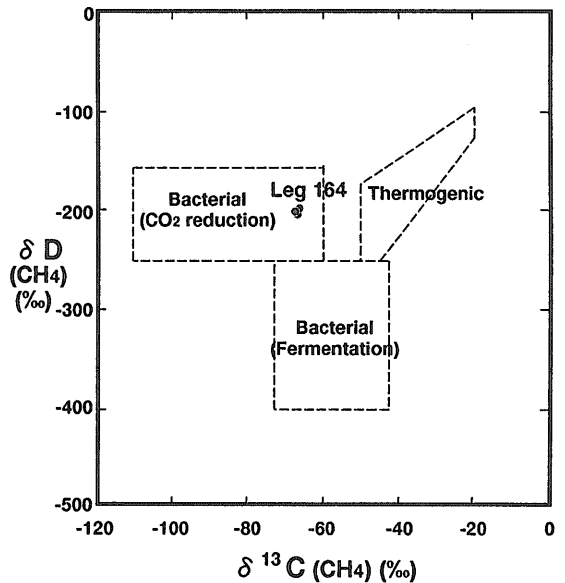


第4図  
海洋で採取されたガスハイドレート試料のC1/(C2+C3)比とメタン炭素同位体組成の関係。Leg 164: 今回の分析, Leg 76: Kvenvolden and Barnard (1983), Leg 84: Kvenvolden et al. (1984), Leg 112: Kvenvolden and Kastner (1990), メキシコ湾: Brooks et al. (1986)。

クテリア活動による有機物の分解と、埋没の増加による深部での熱による有機物(ケロジェン)の分解に大きく分けられる。

炭化水素の起源はC1/(C2+C3)比とメタン炭素同位体組成により推定することができる(Bernard et al., 1978)。C1/(C2+C3)比が高く(通常1000以上)、炭素同位体組成が軽いメタン(通常-60‰以下)は、一般にバクテリアによる有機物の分解により生成したメタン、C1/(C2+C3)比が低く(通常100未満)、炭素同位体組成が重いメタン(通常-50‰以上)は、一般にケロジェンの熱分解ガスとみなされる(第4図)。ODP Leg 164で採取されたハイドレート試料中のガスの分析結果を第2表に示す。C1/(C2+C3)比は5000以上、メタン炭素同位体組成は-70~-65‰である。今回のLeg 164の結果は、同じブレイクリッジで行われたLeg 76の結果とほぼ一致し、メタンは明らかにバクテリア起源と考えられる(第4図)。

バクテリアによるメタンの主な生成過程には、有機物の分解で生成した二酸化炭素の還元と、メチル基を含む有機物の分解(発酵)の2種類がある。海洋では一般に炭酸ガスの還元が主であり、湖沼では発酵が主であるといわれている。これらの過程によって生成したメタンは水素同位体組成が異なり(Schoell, 1980)、一般に炭酸ガスの還元で生成し



第5図 ODP Leg 164で採取されたメタンハイドレート試料のメタン炭素同位体組成と水素同位体組成の関係。

たメタンの水素同位体組成は-250‰以上、発酵によって生成したメタンは-250‰未満の値を示す(第5図)。ハイドレート試料の水素同位体組成の測定はこれまで行われておらず、今回が初めてである。Leg 164で採取されたハイドレート試料のメタン水素

第2表 ODP Leg 164で採取されたメタンハイドレートの炭化水素相対組成とメタン炭素・水素同位体組成

試料番号	Site	Depth (mbsf)	炭化水素相対組成 (vol.%)				C1 (C2+C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) C1	$\delta\text{D}$ (‰) C1
			C1	C2	C3	C4+			
#1A	994	259	99.924	0.013	0.005	0.058	5682	-69.7	—
#2A	994	259	99.977	0.005	0.002	0.016	14526	-67.4	-205
#14	997	330	99.981	0.019	0.000	0.000	5163	-66.2	-201
#16A	997	330	99.956	0.014	0.006	0.025	5082	-66.1	—
#16B	997	330	99.978	0.007	0.004	0.011	9121	-66.5	-206
#16C	997	330	99.993	0.007	0.000	0.000	15088	-65.9	—

同位体組成は-206~-201‰であることから(第2表), プレークリッジのハイドレート中のメタンはバクテリアによる二酸化炭素の還元によって生成したと考えられる(第5図)。

#### 4. 考察

X線CTによって観測されるCT値は試料物質の密度に依存するため, 密度が1に近い水, 氷, メタンハイドレートのCT値はそれぞれ0, -65および-100~-250であり, 比較的近い値を取る。一方, これらの値に比して, 同時に測定したドライアイスのCT値は400程度と大きい(第2図)。今回の測定結果から, ある程度の大きさ(1mm程度)以上のメタンハイドレートであれば, 堆積物とは明瞭に区別できるだけではなく, 水や氷とも識別可能であると判断される。また, 口絵3は, ノジュール状の比較的大きなメタンハイドレートが堆積物(鉱物)を取り囲むように成長したことを示唆し, ハイドレートの成因と産状を考える上で貴重な情報を与える。

X線CT測定によって, 非破壊で貴重なメタンハイドレートの内部構造が視覚的に観察可能となった。特に, 天然ガス資源としての評価に最も重要な要素であるメタンハイドレートの産状や分布に関する観察や解釈には, X線CTによる測定はきわめて有効である。

一方, NMR測定結果において含有される炭化水素がメタンガスのみであることやその小ケージと大ケージのピーク強度の比などから, 今回分析したメタンハイドレートは構造I型のハイドレートであると判断される。しかし, 構造I型であるかII型であるかの最終的な判断は, NMRだけではなくX線回折やレーザーラマン分光などの分析結果と併せて総合的に決定されるべきである。

的に決定されるべきである。

天然のメタンハイドレートの結晶構造解析の唯一の実例としては, Davidson et al. (1986)によるメキシコ湾深海底の堆積物中から得られたガスハイドレートの例があり, プロトンおよび $^{13}\text{C}$  NMR測定(第3図b)をはじめX線回折分析, 電気的特性などの諸分析が実施された。これらの測定結果から, このガスハイドレートは, 構造II型の結晶構造を持ち, メタンのほかプロパンなどの炭化水素ガスを含有することが分かった。また, 炭素同位体比からこのガスハイドレート中には生物分解起源の炭化水素だけではなく, 熱分解起源のガスもゲスト分子として包接されていたことが明らかとなった。

また, 生成実験によって合成されたメタンハイドレート試料については, Ripmeester and Ratcliffe (1988)による $^{13}\text{C}$  NMRの報告があり,  $^{13}\text{C}$ が濃縮したメタンガスとプロパンガスから合成されたハイドレート試料のため,  $^{13}\text{C}$ を検出核種とした測定ではシャープなスペクトルとして強調されている。その結果, メタンガスのみの構造I型の結晶とメタンとプロパンガスを含む構造II型の結晶が明瞭に区別できるだけではなく, 小ケージと大ケージ中のゲスト分子の占有率に関する情報も得ることができる(第3図c,d)。

これまで海洋で回収された天然のガスハイドレートは, 前述のメキシコ湾で採取された一部の試料(グリーンキャニオン234およびミシシッピキャニオンのガスハイドレート)を除いてバクテリア起源のメタンガスを主体とする(第4図)。これは, ガスハイドレートの安定領域が深海底堆積物の浅部に限られ, ケロジェンが熱分解するような深度に達していないことが主な原因であろう。しかし, 熱分解ガスが深部で大量に生成し, 浅部のガスハイドレート安定領域

に移動すれば、熱分解ガス主体のガスハイドレートの形成もありうる。メキシコ湾で採取されたこれらのガスハイドレート中の包接ガスは明らかにケロジェンの熱分解ガスの組成を示している。メキシコ湾は油・ガス田地帯であることから、深部でケロジェンの熱分解により生成したガスが断層などを通路として浅部のガスハイドレート安定領域に移動してきているものと考えられる。

## 5. おわりに

天然のメタンハイドレート試料についてのX線CTの測定結果から、メタンハイドレート、氷、水相の識別が可能であり、非破壊で堆積物中のメタンハイドレートの産状を観察するのに非常に有効な手段である。また、高分解能固体NMRによるメタンハイドレートの測定から、メタンハイドレート中のゲスト分子の占有率やメタンハイドレートの結晶系が判定でき、これらの結果はガス組成や同位体組成の分析結果とも調和的である。

天然ガス資源としてメタンハイドレートの賦存を評価するには、メタンハイドレートの産状や分布状況を把握することが非常に重要である。このような観点から、X線CTおよびNMRによるメタンハイドレート試料の測定は、貴重な情報を与えるものである。

謝辞：本原稿の作成に当たり、地質調査所地殻化学部地球化学課今井 登課長から執筆のご依頼を受け、口絵にX線CT画像をカラーで掲載していただいた。石油資源開発(株)技術研究所の山村正美所長には原稿を読んで戴き、有益な助言を賜った。また、同所梶原義照氏と岩野裕継氏にはそれぞれ包接ガスのガス組成および包接メタンガスの炭素同位体組成の分析をお願いした。記して、感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- Bernard, B.B. (1978) : Light hydrocarbons in marine sediments [Ph.D. dissert.]. Texas A&M Univ., College Station, TX.
- Brooks, J.M., Cox, H.B., Bryant, W.R., Kennicutt II, M.C., Mann, R.G. and McDonald, T.J. (1986) : Association of gas hydrates and oil seepage in the Gulf of Mexico. *Org. Geochem.*, 10, 221-234.
- 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. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 50, 619-623.
- Kvenvolden, K.A. and Barnard, L.A. (1983) : Gas hydrates of the Blake Outer Ridge, Site 533, Deep Sea Drilling Project Leg 76. In Sheridan, R.E., Gradstein, F.M. (Eds.), *Init. Repts. DSDP, 76* : Washington (U.S. Govt. Printing Office), 353-365.
- Kvenvolden, K.A., Claypool, G.E., Threlkeld, C.N. and Sloan, E.D. (1984) : Geochemistry of a naturally occurring massive marine gas hydrate. *Org. Geochem.*, 6, 703-713.
- Kvenvolden, K.A. and Kastner, M. (1990) : Gas hydrates of the Peruvian outer continental margin. In Suess, E., von Huene, R. (Eds.), *Proc. ODP, Sci. Results, 112* : College Station, TX (Ocean Drilling Program), 517-526.
- 松本 良 (1995) : 海底メタンハイドレートの資源ポテンシャルに関する検討課題。石技誌 60, 147-156.
- 松本 良・渡部芳夫・佐藤幹夫・岡田尚武・廣木義久・Leg 164乗船研究者 (1996) : 海洋のガスハイドレートの分布と産状—ODP Leg 164 ブレークリッジ掘削の成果—。地質学雑誌 102, 11, 932-944.
- 岡津弘明 (1995) : X線CTスキャナーそのコア分析への応用技術開発—。非破壊検査, 44, 319-324.
- Ripmeester, J.A. and Ratcliffe, C.I. (1988) : Low-temperature cross-polarization/magic angle spinning  $^{13}\text{C}$  NMR of solid methane hydrates: structure, cage occupancy, and hydration number. *J. Phys. Chem.*, 92, 337-339.
- Schoell, M. (1980) : The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 44, 649-661.
- 内田 隆・山本純治・岡田真一・岡津弘明 (1996) : メタンハイドレート天然試料のX線CTおよびNMRを用いた分析—ODP Leg 164から得られた天然試料の例—。月刊地球, 18, 10, 704-709.

UCHIDA Takashi, YAMAMOTO Junji, OKADA Shinichi, WASEDA Amane, BABA Kei, OKATSU Komei, MATSUMOTO Ryo and the Shipboard Scientific Party of ODP Leg 164 (1997) : Methane hydrates in deep marine sediments—X-ray CT and NMR studies of ODP Leg 164 hydrates—.

< 受付 : 1996年12月5日 >