天然堆積物中でのメタンハイドレート形成における 堆積物粒子径，粘土鉱物等の影響

川崎 達治** Hailong LU** 藤井 哲哉*
John A. RIPMEESTER**

Investigations of Particle Size and Clay Mineral Effect on Gas Hydrate Formation in Natural Sediment

Tatsuji KAWASAKI**, Hailong LU**, Tetsuya FUJII* and
John A. RIPMEESTER**

Abstract

Accurately estimating natural gas hydrate resources is one of the most important issues when assessing the energy potential of natural gas hydrate, which relies largely on the precision of data on the hydrate saturation level in sediments of a reservoir.

The primary mode of occurrence of gas hydrate recognized in the eastern Nankai Trough area is in sediment pores. It is suggested that the distribution of coarse-grained sands is one of the most important factors controlling the occurrence of natural gas hydrates. This research aims to elucidate the particle size and clay mineral effects on hydrate saturation in sediments through an experimental approach.

The specimens tested include sand, silty sand, and silt, representing the main sediment types recovered from the gas hydrate distribution region of the eastern Nankai Trough. The results obtained from the experiments clearly indicate a particle size and clay content-dependent trend of low saturation in fine sediment but high saturation in coarse sediment. These results are generally consistent with NMR logging results for high-saturation samples, but are somewhat different for samples with low or medium saturation levels. To obtain a better understanding of the mechanism of these two factors, studies were carried out to investigate the saturation level of methane hydrate in a series of silica powders and clay. The results indicate that particle size and clay contents are the two key factors determining the saturation level of gas hydrate in sediments—the finer the particle size and/or the higher the clay content, the lower the hydrate saturation.

Key words : methane hydrate, hydrate saturation, clay mineral content, hydrate formation, pore size, particle size, grain size composition

キーワード : メタンハイドレート, ハイドレート飽和率, 粘土鉱物, ハイドレート生成, 孔隙径, 粒子径, 粒度組成

* 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構

** カナダ国立研究所

+ 現所属：東京ガス株式会社

* Japan Oil, Gas and Metals National Corporation

** National Research Council Canada

+ Present address: Tokyo Gas Co., Ltd.

I. はじめに

メタンハイドレート（以下 MH と略す）は、将来の天然ガス資源としてのポテンシャルが期待されている。これまでの基礎試錐「東海沖～熊野灘」における MH 探査・開発では、タービダイト砂層に賦存する MH、特に 3 次元地震探査法により MH 濃集帯（高い MH 飽和率をもつ貯留層）を抽出する技術の確立が行われた（Fujii *et al.*, 2008; Saeki *et al.*, 2008）。今後は、より正確な資源量評価を行うために、濃集帯の分布だけではなく、濃集帯内部の MH の賦存形態についての詳細な知見が必要とされている（藤井ほか, 2008）。また MH 濃集帯の MH 賦存領域を正確に把握するためには、現在の地質構造と MH 賦存位置の関連を把握する一方で、メタンガスの成因、生成場所、移動・集積の流体挙動等を理解して、濃集帯の形成要因を解明することが課題であるが、いまだ不明な点が多い。

MH 濃集帯を形成するためには、それに相当する量のメタンガスと地層水がそのエリアに流入している必要があり、特に濃集帯を形成するための空間と、その空間への継続的なガスや地層水の供給過程を把握することが重要と考えている。例えば、東部南海トラフにおいて MH 濃集帯と区分されたタービダイト砂泥互層では、砂層の孔隙中では MH 飽和率が高く、最大で 80 % もあった。一方で泥層の孔隙は、MH 飽和率が 1 % 程度と極端に低く、MH は細かい粒子（シルトや粘土）よりも主として粒子の粗い堆積物（砂層）中に賦存している（Uchida *et al.*, 2000）。砂層に MH が多く賦存して、泥層の孔隙にはほとんど見られないという傾向は、永久凍土地帯のカナダマッケンジーデルタのマリックや深海底のオレゴン州沖のカスカディア・マージンなどでも同様に確認されている（Dallimore and Collet, 1999; Jenner *et al.*, 1999; Lu *et al.*, 2005 など）。

これまでに、浸透率の高い粗粒粒子で、しかも淘汰度のよい堆積物中の MH 飽和率は高いという報告例があり（Soloviev and Ginsburg, 1994; Dallimore and Collet, 1999; Jenner *et al.*, 1999;

Ginsburg *et al.*, 2000; Uchida *et al.*, 2000 など）、MH の生成過程は、隣接する鉱物粒子の種類や形状によって MH の核形成・成長プロセスも異なると推察されている（Uchida and Tsuji, 2004）また、堆積物中での MH 形成に影響する要因として、堆積物の孔隙の大きさ、表面積や、鉱物組成などが挙げられている（Ruppel, 1997; Clennel *et al.*, 1999; Lu and Matsumoto, 2002; Uchida *et al.*, 2004; Goel, 2006）。すなわち砂層の孔隙に MH が分布する孔隙充填型の MH 賦存様式を理解するためには、砂層の孔隙径や粒度分布（平均粒子径と淘汰度）、鉱物組成に規制された MH の結晶化プロセスの理解が重要と考えられているが、いまだ詳細な検討はなされていない。

一般的に浸透率の高い粗粒粒子間ではガスや水の移動が支配的に行われるため、浸透性の低い細粒粒子間の孔隙ではガスや水の移動が妨げられる可能性がある。濃集帯の形成要因を理解するには、粒子間での MH 生成による物理的な障害を考慮する必要がある。そこでわれわれは、基礎試錐「東海沖～熊野灘」で回収された天然堆積物と、石英砂等を用いて調整した粒度組成の異なる人工堆積物を使用して、タービダイト堆積物に特徴的な種々の堆積物タイプ（鉱物組成、粒度組成）と MH 飽和率の関連を実験的に評価し、堆積物中における MH 形成規制要因について検討した。

II. 実験方法

1) 堆積物中での MH 生成法

これまでは、水に飽和した堆積物試料を用いて直接ガスを供給することにより MH を生成させるさまざまな実験が行われていたが、ガス供給端面に MH が生成することで堆積物試料内部へのガス供給が律速され、MH 飽和率の低下や、孔隙中の MH 空間分布等の不均質性が生じるなど再現性に問題があった。そこでわれわれは、成型した試料表面全体に常に水層が存在する工夫を施して、試料表面全体から均一に堆積物中にガスを拡散させる方法を試みた。

試験方法は以下のとおりである。東部南海トラフ海域の MH 堆積物のガス分析の結果によれば、

図 1 MH 生成実験の概要.

Fig. 1 Experimental methodology.

表 1 Sandy clayey silt 堆積物中の水の分布.

Table 1 Distribution of water in a reference specimen.

サンプルの場所	水分量 (wt%) / 堆積物
カラムの上方 5 mm の部分	24.66
カラムの下方 5 mm の部分	23.82
カラムの側面から 5 mm の部分	23.78
カラムの側面から 10 mm の部分	23.84
カラムの中心 5 mm の部分	24.37
表面近く	24.32

回収された MH 堆積物中の MH は I 型構造で、分解ガスはほぼメタンガスであったことから (Waseda and Uchida, 2004), 本研究ではメタンガスを使用した。試料へのメタンガスの接触を効率的にするために、1 mm 径の穴を高密度にあげた円柱状のプラスチック製サンプルホルダー (直径 48 mm × 高さ 54 mm : 図 1a) に各堆積物試料を均一に詰めた (天然堆積物の場合には、構造を崩さないように慎重にホルダーでくり貫いた)。そしてサンプルホルダー上部に被せた紙製のフィルターを通じて試料の上面からゆっくり水 (あるいは NaCl 水溶液) を浸透させた (図 1b)。サンプルホルダーの下部の壁面からの水の漏れが観察

されたら、サンプルを乾燥した吸水紙で何重にも包み、余計な水分を取り除くとともに堆積物中全体に水を飽和させるために、さらに 3℃ の恒温器で 2 日間保持した。表 1 はサンプル内部の水分量を実際に調べた例で、サンプル外周部も中心部もほぼ均一な水分量になっており、この方法により、堆積物試料中の間隙水分布が均一になることを確認した。

その後、メタンガスで加圧した圧力容器 (図 1c) 内にサンプルホルダーをいれて、図 2 のようにハイドレート生成による圧力変化が見られなくなるまでメタンガスと反応させた (3℃, 12 MPa)。砂の場合には反応初期には急激な圧力減

図 2 堆積物中の MH 生成挙動。

Fig. 2 Changes of reactor pressure throughout the reaction period for sand and sandy clay silt.

表 2 各堆積物タイプ中での反応時間と MH 飽和率との関連。

Table 2 Saturation in different sediments and over various reaction periods.

Sediment type	Test duration (hours)	Saturation (%)
Sand	486.5	89.8-93.4
	43	23.5-26.1
Silty sand	881	14.0-19.6
Sandy clay silt	289	1.4-2.4
	2060	1.5-2.1
Clayey silt	2041	1.0-1.4

少が見られ、次第に圧力減少が緩やかになる様子が観察され、その後時間の経過とともに一定になった。一方で、砂混じりの粘土質シルトの場合には、一定時間後ほとんど圧力減少が見られなくなり、砂と比較して飽和率も低くなる特徴が見られた。このときの堆積物タイプによる生成挙動の違いから反応時間を決定した（砂は 1 週間～1 ヶ月、粘土質シルトで 3 ヶ月）。所定時間経過後に圧力容器ごと液体窒素温度で冷却して、その後、堆積物試料を取り出して大気圧下の液体窒素保管容器で保存した。

MH 飽和率の測定用試料として、液体窒素雰囲気下にて 3 つに輪切りして中央の堆積物試料を取り出し（図 1d）、その内部にひび割れや MH の塊がないことを目視で確認した。表 2 に示す実験後のそれぞれのタイプの内部構造をさらに詳

図 3 各堆積物中の MH 分布。

Fig. 3 Distribution of methane hydrate in sediments.

細に観察した結果が図 3 である。図 3 の縦軸は、断片の MH 飽和率で、横軸は堆積物表面 (0 mm) から中心に向かっての距離を表している。飽和率の計算式は以下のとおりである (Lu et al., 2005)。

- ・ MH 飽和率 = MH 体積 / 孔隙容量 (式 1)
- ・ MH 体積 = [分解ガス量 (モル) * MH 分子量 (124 g/モル)] / MH 密度 (式 2)

計算では水和数 = 6.0, MH 密度 = 0.92 g/cm³ として、孔隙には水と MH のみが存在すると仮定した。また孔隙容量は孔隙水量から推定した。

砂の場合は、外周部も中心部も MH 飽和率が高く、またはほぼ均一であった。一方でシルト質砂と砂混じりの粘土質シルトでは、MH 飽和率が試料の外周部は高く、中心部は低くなる傾向があることから、外周部のデータは試料表面に付着した MH が混入している可能性がある。そのため MH 飽和率の測定は、液体窒素雰囲気下で試料から中心部を切り出し（図 1e）、Lu *et al.*, (2005) に記述された方法で分解ガスの発生量を測定して、式 1 と式 2 から MH 飽和率を算出した。さらに同様の手法で MH が生成しない圧力下（平衡圧力よりわずかに低い程度）で所定時間放置したサンプルのガス量を測定したところ、ほとんどガスが採取できなかったことから、本実験方法では溶存メタンの影響を無視できると判断した。また粗粒成分の粒度は湿式ふるい分け法で測定し、細粒成分はレーザー式粒度分析法で測定した結果を使用した。

2) 堆積物中の MH 安定条件の測定法

天然堆積物試料は上記の方法で水に飽和させたものを用いた。比較として用いた石英砂は、適量を 1 リットルのガラスビーカーに水を入れて分散させ、よくかき混ぜた懸濁液を約 1 分間放置した後に、上澄みを取り除いた。粘土鉱物の場合には、懸濁液を 10 分間 3000 rpm において遠心分離機にかけ、沈殿物の上澄みを取り除いた後、粘土鉱物を回収した。サンプル回収前の遠沈管中の粘土鉱物上に余分な水が残ることから、遠心分離操作後のサンプルは水で飽和していると判断した。

次に、Lu and Matsumoto (2002) に記載された方法によって堆積物試料中の MH の安定条件を測定した。まず上述の方法で飽和させた試料をサンプルホルダーに詰め、圧力容器にいれて、室温にてメタンガスで目的の圧力（通常 12 MPa）まで加圧した。次に圧力容器をメタノール-水恒温槽中に浸漬し、温度を 3℃（もしくは 1℃）に設定して、サンプル中の水をメタンガスと反応させた。反応の進行を示す容器内の圧力減少が確認された後、容器内の圧力減少が見られなくなるまで放置した。その後、0.5℃ ごとに恒温槽の温度

図 4 MH 安定曲線の測定方法概要。

Fig. 4 Experimental methodology of stability condition measurement.

を徐々に上げ、圧力が温度上昇による圧力増加よりも急増する兆候が見られたら（図 4 の A 点）、加温をやめて、平衡条件に落ち着くまで放置した（図 4 の B 点）。以降、MH が完全に分解するまで（図 4 の H 点）、0.2～0.3℃ ずつゆっくり温度を上げて、温度圧力が安定になるまで放置する作業を繰り返し、各温度における平衡圧力を測定した（図 4 の B 点→G 点）。

III. 実験結果

1) 天然堆積物試料中での人工および天然 MH の飽和率の比較

天然 MH 堆積物の MH 飽和率と、同じ堆積物を使用して人工的に MH 生成させた場合の MH 飽和率を比較する目的で、以下の実験を実施した。

表 3 は、カナダマッケンジーデルタのマリックサイトおよびオレゴン州沖のカスカディア・マージンで回収された MH 堆積物の MH 飽和率と、同じサンプルを使用して人工的に MH 生成させたときの MH 飽和率の比較である。MH 飽和率は砂層で高くなり、微細粒子のシルトや泥層では低くなる傾向が観察された。また人工的に MH 生成した結果と天然堆積物の実測値はよく一致する。一方で、マリックの砂層の天然物は MH

表 3 回収された天然堆積物試料の MH 飽和率と、同じ試料を使用した生成実験の比較.

Table 3 Comparison of the results for the hydrate saturation in synthesized and natural samples.

Sediment type	Mallik		Cascadia	
	Experimental (%)	Natural (%)	Experimental (%)	Natural (%)
Sand	83-86	65-	—	—
Silty sand	13-18	15-20	—	—
Sandy clayey silt	1-2	1-3	—	—
Clayey silt	—	—	0.9-1.3	0.5-0.7

表 4 南海トラフ堆積物試料中での人工および天然 MH の飽和率の比較.

Table 4 Comparison of the results for the hydrate saturation in synthesized and natural Sediments in Nankai Trough.

No.	Nankai Trough Sediments					Hydrate pore saturation	
	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Particle size (μm)	Sediment type	Synthesize d samples	Natural samples
						(%)	(DMR Method) (%)
1	0.81	67.8	31.39	12.99	Clayey silt	4.1	31.6
2	60.46	33.96	5.59	107.2	Silty sand	39.8	43.9
3	67.32	28.22	4.46	160	Silty sand	64.7	54.4
4	75.36	22.09	2.54	115.2	Sand	33.3	31.6
5	84.8	12.5	2.7	197.7	Sand	100	80
6	84.86	12.92	2.22	116.9	Sand	34.7	46.7
7	89.52	8.71	1.77	129.7	Sand	39.6	42.8
8	89.74	6.89	3.37	104.7	Sand	50.4	57.1
9	91.68	6.67	1.65	145.6	Sand	45.3	55.2

飽和率が低かった。永久凍土等のフィールド調査において回収され、適切に保存された堆積物試料でも、地下状態の半分以下の量しか MH を含んでいないことがよくあることから (Wright *et al.*, 1999), 回収時に分解したためと解釈している。

表 4 は、東部南海トラフ海域で採取した堆積物試料 (堆積物の構造を保持するように冷凍下で MH を分解させた後、 -20°C で冷凍保存したもの) を使用した生成実験の結果と、採取深度におけるプロトン核磁気共鳴検層 (NMR) および密度検層ログを用いた DMR (Density-magnetic Resonance) 法から推定された飽和率を比較した結果である。DMR 法は、物理検層による堆積物

中の MH 飽和率の指標として広く利用されており (Freedman *et al.*, 1998; Akihisa *et al.*, 2002), 密度検層ツールから求めた孔隙率 (ϕD) から、NMR 検層ツールから求めた水分含有率 (ϕNMR) を差し引いて、MH 飽和率 $= (\phi D - \phi NMR) / \phi D$ を推定する手法である。

表 4 に示すように、No.1 の粘土質シルトの試料以外の No.2 ~ 8 のシルト質砂 ~ 砂層の MH 飽和率において、よい相関があることが確認された。

2) さまざまな粒度組成をもつ人工堆積物タイプ中での MH 飽和率の測定

2-1) 粒度と MH 飽和率の関係について

粒度と MH 飽和率の関係を調べる目的で、東

部南海トラフ海域で採取した堆積物試料および、篩いによって粒度を揃えた石英粒子を用いて、それぞれの粒度とMH飽和率を測定した(図5)。

図5 堆積物の粒子径とMH飽和率の関係。

Fig. 5 Relationship between particle size and conversion rate of water into methane hydrate in sediments.

天然堆積物は主に石英とアルミノ珪酸塩で構成されているので、生成実験では、それらの代表として入手が容易でかつ簡便性のある石英粒子を使用した。堆積物試料は3.5%の塩化ナトリウム水溶液で飽和させた。

2-2) 粒度組成とMH飽和率の関係について

粒度組成とMH飽和率の関係を調べる目的で、種々の粒度組成の堆積物試料(以下、堆積物タイプ)を調整し、それぞれの堆積物タイプ中でMHを生成させ、そのMH飽和率を算出した。使用した粒子は、ウェントワース粒度区分に基づく分類における中粒砂のカテゴリーの250~500 μmの石英粒子(以下、砂)と中粒シルトのカテゴリーの20~37 μmの石英粒子(以下、シルト)、そして粘土のカテゴリーの2 μmのカオリナイト(以下、粘土)である。

図6は、Shepard (1954) が分類した堆積物カテゴリーに、本実験で生成実験を実施した堆積物タイプとMH飽和率の測定結果をプロット

図6 3.5%食塩水を飽和させた人工堆積物および南海トラフ堆積物中でのMH飽和率。

Fig. 6 Hydrate saturation (%) in various sediments saturated with 3.5% NaCl solution.

図 7 水に飽和した石英粒子 (37 ~ 53 μm) 中における MH の安定曲線.

Fig. 7 Methane hydrate stability condition in water-saturated powdered silica sands (37-53 μm).

したものである。

3) MH の安定条件に対する鉱物組成の影響

天然堆積物試料中の鉱物組成が MH 安定条件にどの程度影響するのかを調べる目的で、典型的な 3 種類の粘土鉱物 (Na モンモリロナイト, Ca モンモリロナイトとカオリナイト), および比較検討の目的で粒度組成 (粗粒シルト~粗粒砂) の異なる石英粒子を使用した。

図 7 に水で飽和した石英粒子中における MH の安定性を示す温度と圧力の関係を示す。種々の粒度組成をもつ石英粒子中の MH 安定条件を検討したが、いずれの場合も純水中の MH 安定曲線とほぼ同じ傾向であったため、ここでは、実験室の篩いで得られる最小サイズである 37 ~ 53 μm の結果を示した。37 ~ 53 μm の粒子径は、粗粒シルトのカテゴリーに区分されるものである。

図 8 は、Na モンモリロナイトおよび Ca モンモリロナイト中で生成した MH の安定条件の比較である。いずれも純水から生成した MH の安定条件と比較して、より高い圧力かつ低い温度で分解し、これらの鉱物中では 12°C 付近の MH 安定条件が、約 0.4 ~ 0.5°C 低い温度領域へシフトしていることがわかった。

図 8 水に飽和した粘土鉱物中における MH の安定曲線.

Fig. 8 Methane hydrate stability in water-saturated clay mineral.

以上の結果から、Na モンモリロナイト, Ca モンモリロナイトの孔隙では、MH 安定条件が低温高圧側にシフトし、MH が分解しやすくなることが示唆された。

IV. 考 察

1) 天然堆積物試料中での人工および天然 MH の飽和率の比較

前述のとおり、砂層に MH が多く含有し、泥層にはほとんど見られないという傾向が、人工および天然 (東部南海トラフ海域, マリックやカスカディア) のサイトでも確認され、われわれの実験方法による MH 飽和率の結果が、海底下の天然堆積物の MH 飽和率と調和的であることが確認できた。

一方で、人工と天然で異なる結果となるケースが存在することもわかった。それは表 4 の No.1 の試料のように、10 ~ 30 cm 程度の間隔で砂-泥が交互に存在する地層の試料で、このような砂泥互層のエリアでは、DMR 法から推定された泥層の飽和率は、過大に評価される傾向が見られ

た。これは、今回使用した DMR 法の垂直分解能が 50 cm 程度であったことから、測定した MH 飽和率は厚さ 50 cm 程度のデータの平均値であるため、泥層の MH 飽和率を正確に測定できていないと推察される。実際に No.1 の試料の前後のコアを観察したところ、No.1 の試料を含む薄い砂泥互層の上下の砂層は、高い MH 飽和率を含んだ砂層であった。したがって、その高い MH 飽和率の砂層の影響で、No.1 の試料を含む薄い砂泥互層の MH 飽和率の平均値が高く評価されたのであろう。現在では、より高精度な検層解析法として、DMR 法のデータと高精度密度検層（垂直感度 5 cm）を組み合わせた方法が検討されており、今後はそのデータを使用した検討を実施して比較することが課題である。

2) MH 飽和率に対する堆積物の粒度（平均粒子径）の影響

図 5 に示すように、石英粒子●および天然堆積物□いずれも平均粒子径が大きくなるほど MH 飽和率が増加する傾向が見られた。実際の天然堆積物の粒度組成はサンプルによって異なり、平均粒子径と MH 飽和率の相関にもばらつきがあると予想されるが、今回の実験結果は、淘汰度がよい堆積物の場合には、平均粒子径が堆積物中の MH 飽和率を推定するのに適したパラメータであることを示唆している。例えば、図 5 の横軸を、ウェントワース粒度区分に基づく分類で示せば、中粒砂（250 ～ 500 μm ）～粗粒砂（500 ～ 1000 μm ）の範囲では、MH 飽和率は最大で 90 % 程度になり、細粒砂（125 ～ 250 μm ）から中粒シルト（15.6 ～ 31.2 μm ）と粒子が細くなるにつれて、MH 飽和率が減少し、中粒シルトでは 6 % 程度といったように、MH 飽和率の推定に使える可能性がある。

一方で、平均粒子径 200 μm 以上の条件では、MH 飽和率が 90 % 程度でほぼ一定値になり、それ以上に増加する傾向は見られなかった。天然堆積物でも MH 飽和率の最大は 80 % 程度であることから、メタンガスや間隙水の移動経路としての MH にならない間隙水の存在と、MH 濃集帯形成への関連が興味深いが、詳細は今後の課題で

ある。

3) MH 飽和率に対する堆積物タイプの影響

砂-シルト-粘土の粒度組成と MH 飽和率の関係は、図 6 の点線で囲った範囲で示すように、MH 飽和率の大きさと区分できることがわかった。◇でプロットしたエリアは MH 飽和率が高い試料（60 ～ 80 % 程度）で、例えば東部南海トラフ海域で濃集帯と区分された MH 賦存層の厚い砂層の飽和率がこの値に相当する。この結果で興味深いのは、東部南海トラフの濃集帯と区分されたエリアにおいて見つかった 80 % 近くの高い飽和率をもつ砂堆積物の粒度組成の範囲はかなり狭い（砂に対するシルト含有量が 10 % 程度まで）と推察されることである。すなわち粒度がそろって淘汰度の高い砂層の存在が MH 濃集帯形成の重要な要素であると推察される。

砂-シルトと砂-粘土の 2 成分系の場合は、いずれもシルトと粘土成分が多くなるほど MH 飽和率が低下する傾向が見られた。シルト成分が 20 → 60 → 100 % と増加するにしたがって、MH 飽和率はそれぞれ、82 → 60 → 23 % に減少した。それに対して粘土が混在する場合は、粘土成分が 5 → 10 → 40 → 100 % と増加するに従って、MH 飽和率が 63 → 44 → 2.5 → 2.1 % と減少し、明らかにシルトに比べて MH 飽和率に対して影響が大きいことがわかった。粘土成分が 40 % 以上混在すると MH 飽和率が数 % に激減し、それ以降変化が少なくなること、さらに MH 飽和率が粘土成分 100 % と同じ程度であることから、砂粒子の孔隙が粘土で充填されて、粘土のマトリクス中に砂粒子が混在している状態と推察された。

また東部南海トラフ海域で回収された堆積物試料は、今回使用した石英粒子の砂（250 ～ 500 μm ）より細かい細粒砂（100 ～ 200 μm ）であるが、シルトや粘土鉱物の成分が増加すると MH 飽和率が減少する傾向は同じであった。一方で、全般的に南海トラフ堆積物の MH 飽和率が少なく、また同じような粒度組成でも飽和率が異なるケースも観察された。これは、天然物は人工物より複雑な粒度組成で、かつ不均質であることが影響していると考えられる。

以上の結果から、定量的な評価をするにはさらに多くのデータが必要ではあるが、本研究で使用した砂-シルト-粘土で区分する堆積物タイプは、MH 飽和率の把握に有用であるとわかった。そして堆積物タイプが MH 飽和率に影響する要因として、これまで提言されていた堆積物の孔隙特性（粒度、孔隙径、淘汰度など）だけではなく、その堆積物の孔隙を埋めるシルト以下の粒度をもつ微細な粒子（特に粘土）の影響も重要であると推察された。今後は、この粘土効果の検証が課題である。粒子としてのサイズ効果だけではなく、粘土鉱物表面の特性（特に電荷特性）の影響も考えられる。

V. ま と め

基礎試錐「東海沖～熊野灘」で回収された天然堆積物、および粒度組成を調整した石英砂等を用いて種々の堆積物タイプの人工堆積物を調整して、堆積物タイプと MH 飽和率の関連を実験的に評価し、堆積物中における MH 形成規制要因について検討した。その結果、MH 飽和率と粒度組成の関連が見出され、堆積物タイプで MH 飽和率の上限が推定できる可能性が示唆された。以下に主要な結果をまとめる。

1) 粒度（平均粒子径）の影響

①篩いによって調整した粒度 37 ~ 500 μm の範囲の石英粒子では、粒度が大きくなるほど MH 飽和率が増加する傾向が見られた。一方で粒度 200 μm 以上の条件では、MH 飽和率が 90% を超えると、粒度の大きさに関係なく MH 飽和率はほぼ一定となった。

②粒度 2 μm 以下のモンモリロナイトやカオリナイト等の粘土の場合には、MH 飽和率は数%程度と低かった。

2) 堆積物タイプの影響

①砂 (250 ~ 500 μm)、シルト (20 ~ 37 μm) および粘土 (カオリナイト 2 μm 以下) の粒度組成を変えた堆積物タイプと MH 飽和率との関係を検討した結果、シルト以下の粒度をもつ細粒粒子（特に粘土）の含有量が多いほど、MH 飽和率が低くなる傾向が観察された。また 80% 近くの

高い飽和率をもつ砂堆積物中の微細粒子含有量の範囲はかなり少ない（砂に対してシルト含有量が 10% 程度まで）と推察された。

②砂中の粘土成分が増えるほど、MH 飽和率が急激に減少する傾向があり、粘土成分が 40% 以上で、MH 飽和率が数%まで減少し、その後一定となった。

3) 粘土の影響

各種堆積物タイプ中での MH 安定条件を測定したところ、粘土中の MH 安定条件が低温・高压側にシフトすることがわかり、砂中よりも MH が存在しにくい状態であると推察された。

以上の結果から、堆積物の粒度組成と MH 飽和率により相関があることがわかった。シルトや粘土の含有量が増えるに従って、MH 飽和率が減少する傾向が、粒度組成で把握できる可能性が示唆された。特に粘土の影響が大きく、その原因は、粘土中の MH 安定曲線が低温・高压側にシフトしていることから、砂中よりも MH が生成しにくい状態であると推察された。

謝 辞

本研究は、MH21（メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム）で実施されたものである。また（独）産業技術総合研究所の鈴木清史氏に X 線 CT イメージをご提供いただき、また石油資源開発（株）の高山徳次郎氏に検層データの対比のご協力をいただきました。さらに原稿の執筆に当たっては石油資源開発（株）の早稲田 周氏には本稿に関する貴重なコメントをいただきました。ここに記して謝辞とさせていただきます。

文 献

- Akihisa, K., Tezuka, K., Senoh, O. and Uchida, T. (2002): Well log evaluation of gas hydrate saturation in the MITI-Nankai-Trough well, offshore south-east Japan. *Proceedings of SPWLA 43rd Annual Logging Symposium, Oiso, Japan, Paper BB*, 1-14.
- Clennell, M.B., Hovland, M., Booth, J.S., Henry, P. and Winters, W.J. (1999): Formation of natural gas hydrates in marine sediments 1. Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties. *Journal of Geophysical Research*, **104**, 22985-23003.

- Dallimore, S.R. and Collett, T.S. (1999): Regional gas hydrate occurrences, permafrost conditions, and Cenozoic geology, MacKenzie Delta area. in *Scientific Results from JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 Gas Hydrate Research Well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada* edited by Dallimore, S.R., Uchida, T. and Collett, T.S., *Geological Survey of Canada Bulletin*, **544**, 31-43.
- Fujii, T., Saeki, T., Kobayashi, T., Inamori, T., Hayashi, M., Takano, O., Takayama, O., Kawasaki, T., Nagakubo, S., Nakamizu, M. and Yokoi, K. (2008): Resource assessment of methane hydrate in the eastern Nankai Trough, Japan. *Proceedings of 2008 Offshore Technology Conference, Houston, Texas, U.S.A.*, OTC19310.
- 藤井哲哉・長久保定雄・川崎達治 (2008): メタンハイドレート集積メカニズム (メタンハイドレートシステムの) 解明. JOGMEC 技術センター年報平成 19 年度, 191-201.
- Freedman, R., Minh, C.C., Gubelin, G., Freeman, J.J., McGuinness, T., Terry, B. and Rawlence, D. (1998): Combining NMR and density logs for petrophysical analysis in gas-bearing formations. *Proceedings of 39th SPWLA Symposium*, **Paper II**, 14.
- Ginsburg, G., Soloviev, V., Matveeva, T. and Andreeva, I. (2000): Sediment grain-size control on gas hydrate presence, Sites 994, 995, and 997. in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* edited by Paull, C.K., Matsumoto, R., Wallace, P.J. and Dillon, W.P., **164**, 237-245, College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- Goel, N. (2006): In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current knowledge and issues. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **51**, 169-184.
- Jenner, K.A., Dallimore, S.R., Clark, I.D., Pare, D. and Medioli, B.E. (1999): Sedimentology of gas hydrate host strata from the JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well. in *Scientific Results from JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 Gas Hydrate Research Well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada* edited by Dallimore, S.R., Uchida, T. and Collett, T.S., *Geological Survey of Canada Bulletin*, **544**, 57-68.
- Lu, H. and Matsumoto, R. (2002): Preliminary experimental results of the stable P-T conditions of methane hydrate in a nannofossil-rich clay stone column. *Geochemical Journal*, **36**, 21-30.
- Lu, H., Dutrisac, R., Ripmeester, J., Wright, R. and Uchida, T. (2005): Measurements of gas hydrate saturation in sediment cores recovered from the JAPEX/JNOC/GSC et al. Mallik 5L-38 gas hydrate production research well. in *Scientific Results from JAPEX/JNOC/GSC Mallik 5L-38 Gas Hydrate Research Well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada* edited by Dallimore, S.R., Uchida, T. and Collett, T.S., *Geological Survey of Canada Bulletin*, **585**, 8p.
- Ruppel, C. (1997): Anomalous cold temperatures observed at the base of the gas hydrate stability zone on the US Atlantic passive margin. *Geology*, **25**, 699-702.
- Saeki, T., Fujii, T., Inamori, T., Kobayashi, T., Hayashi, M., Nagakubo, S. and Takano, O. (2008): Extraction of methane hydrate concentrated zone for resource assessment in the eastern Nankai Trough. *Proceedings of the 2008 Offshore Technology Conference*, OTC19311.
- Shepard, F.P. (1954): Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, **24**, 151-158.
- Sloan, E.D.Jr. (1998): *Clathrate Hydrates of Natural Gases, Second Edition, Revised and Expanded*. Marcel Dekker Inc., 705p.
- Soloviev, V.A. and Ginsburg, G.D. (1994): Formation of submarine gas hydrates. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, **41**, 95-100.
- Uchida, T. and Tsuji, T. (2004): Petrophysical properties of natural gas hydrates-bearing sands and their sedimentology in Nankai Trough. *Resources Geology*, **54**, 79-88.
- Uchida, T., Lu, H., Tomaru, H., Dallimore, S.R., Matsumoto, R., Delwiche, M. and Okada, S. (2000): Japan's efforts to explore marine gas hydrates off Tokai at the Nankai Trough and their occurrences: Geological overview. *EOS, Transactions, American Geophysical Union, Supplement*, **81** (22), WP59.
- Uchida, T., Takeya, S., Chuvilin, E.M., Ohmura, R., Nagao, J., Yakushev, V.S., Istomin, V.A., Minagawa, H., Ebinuma, T. and Narita, H. (2004): Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone, clays, and glass beads. *Journal of Geophysical Research*, **109**, B05206.
- Waseda, A. and Uchida, T. (2004): The geochemical context of gas hydrate in the eastern Nankai Trough. *Resources Geology*, **54**, 69-78.
- Wright, J.F., Scott, R., Dallimore, S.R. and Nixon, F.M. (1999): Influences of grain size and salinity on pressure-temperature thresholds for methane hydrate stability in JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well sediments. in *Scientific Results from JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 Gas Hydrate Research Well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada* edited by Dallimore, S.R., Uchida, T. and Collett, T.S., *Geological Survey of Canada Bulletin*, **544**, 229-240.

(2008 年 11 月 4 日受付, 2009 年 9 月 18 日受理)