

## 天然ガスハイドレートの生成・集積モデル

早稲田周\* 内田 隆\*

Amane WASEDA and Takashi UCHIDA (1998) Generation and accumulation models of natural gas hydrates. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 49 (10), p. 527-539, 3 figs., 1 table.

**Abstract :** Carbon and hydrogen isotope compositions of methane, and hydrocarbon compositions of natural gas hydrates, collected from marine and lake sediments around the world, suggest that methane molecules in the clathrate hydrate structures are mainly derived by the bacterial reduction of CO<sub>2</sub> from sedimentary organic matter. The depth-profiles of carbon isotope compositions of methane in the interstitial gases and gas hydrates in the marine sediments show no indication of large-scale migration of methane. Therefore, marine gas hydrates are generally formed locally from methane that is generated microbially within the zone of gas hydrate stability, and total organic carbon content is a key factor controlling the amount of gas hydrates in the sediments.

Accumulation of gas hydrates near the base of gas hydrate stability zone is possible by recycling of gases at the base and/or migration of gases from the depths. However, without active supply of gases from depths, these accumulation models would possibly fail to function due to low concentration of gas. Active fluid flows with high concentration of thermogenic gases migrating from depths into stability fields would concentrate hydrates selectively in sediments having higher porosities and permeabilities and trap free gases below them.

### 要 旨

これまでに海洋底および湖底から回収されたガスハイドレート試料中のメタン炭素同位体組成と炭化水素組成は、ハイドレート構造中のガスの起源が、主にバクテリア起源であることを示している。ガスハイドレート試料が回収された海洋堆積物においては、地層中およびガスハイドレート中のメタンの炭素同位体組成の深度変化に大規模なメタンの移動の証拠は認められない。したがって、海洋ガスハイドレートは、安定領域内のその場あるいは近傍で生成したバクテリア起源メタンから主に生成していると推定され、堆積物中の有機炭素量がガスハイドレートの生成量を規制する重要な要因と考えられる。

安定領域底部へのハイドレート濃集モデルとしては、リサイクルモデルおよび深部からのガスの供給モデルが考えられる。しかし、深部から大量のガスの供給がない場合、ガスの濃度が低すぎてこれらのモデルによるハイドレートの濃集が起こらない可能性が高い。一方、深部からの熱分解起源のガスが大量に安定領域内に供給され

れば、ガスハイドレート安定領域内において浸透率と孔隙率の高い堆積物中に選択的にガスハイドレートが集積し、その直下にフリーガスがトラップされる可能性が高い。

### 1. はじめに

天然ガスハイドレートは永久凍土域および大陸周辺の大陸斜面以深の海洋底あるいは湖底に分布しており、これまでに水域（海域および湖水域）57 地域、陸域 8 地域で天然ガスハイドレートの存在が推定または確認されている（佐藤ほか, 1996 b）。これら天然ガスハイドレートは、地震探査記録上の BSR (Bottom Simulating Reflector) と呼ばれる反射面から推定されている場合が多く、掘削や柱状試料採取により固体試料が回収された例は、陸域ではアラスカのノーススロープ (Collett, 1993) とカナダのマッケンジーデルタ (Dallimore and Collett, 1995)、水域では 14 の地域に限られている (Kvenvolden *et al.*, 1993)。これらの試料は、アクティブマージンで多く回収されているが、パッシブマージンからも

\* 石油資源開発株式会社技術研究所 (JAPEx Research Center, Japan Petroleum Exploration Co., Ltd., 1-2-1 Hamada, Mihama-ku, Chiba 261-0025, Japan)

Keywords: natural gas hydrate, accumulation model, bacterial methane, gas recycling, base of gas hydrate stability, carbon isotope composition, total organic carbon

回収されており、さまざまな地質状況でのガスハイドレートの賦存を示している。Ginsburg and Soloviev (1990), Ginsburg *et al.* (1990 a), Kvenvolden *et al.* (1993) は、水域のガスハイドレート集積の地質モデルとして、低温モデル (Cryogenic model), 堆積モデル (Sedimentational model), フィルトレーションモデル (Filtrational model) の3種を提案している。低温モデルは、極域の大陸棚におけるハイドレートを説明するモデルで、地下のガスやガスに飽和した地層水が冷却され、永久凍土とそれとともにガスハイドレートを生成した、とするものである。極域では、過去1万年の海進の間に約10°Cの温度上昇が起こり、永久凍土とガスハイドレートは現在、徐々に分解が進行している (Kvenvolden, 1988)。堆積モデルは、ガスを含む浅部の地層が大陸斜面を崩落し、ハイドレート形成に必要な温度・圧力領域に入ることにより、ガスハイドレートを形成した、とするモデルである。これらのモデルは特定の地域や特殊な条件を想定しているのに対して、フィルトレーションモデルは、大部分のハイドレートを対象とする (Kvenvolden *et al.*, 1993)。このモデルは、ガスを含む流体が、ハイドレートの安定領域に流入または通過する過程でガスがハイドレートとして固定された、とするものである。フィルトレーションモデルは、さらにパッシブとアクティブの2タイプに分かれる。パッシブタイプでは、ハイドレート安定領域内でのガスの生成を想定している。一方、アクティブタイプは、流体の活発な上方移動を想定している。このタイプのバリエーションとして、Hyndman and Davis (1992) は、ほとんどのガスは安定領域より深部でかつ有機物が熱分解する領域よりは浅い深度から移動してきている、とするモデルを提出している。

本論では、天然ガスハイドレート試料が回収されている地域における固体ハイドレート試料および地層中のガスの分析データを基に、ガスの起源、バクテリア起源メタンの生成量、ガスを含む流体移動の可能性、ガスハイドレート濃集の地質モデルなどについて考察する。

## 2. 天然ガスハイドレートの組成とガスの起源

国際深海掘削計画 (DSDP: Deep Sea Drilling Project; ODP: Ocean Drilling Program) やその他の掘削調査で回収された固体ガスハイドレート試料のデータは、Kvenvolden (1995) によってまとめられている。それらのデータに加えて、その後ブレークリッジにおいて掘削された ODP Leg 164 のデータや、安定領域の下限深度の推定値、ガス/水比などのデータを含めて第1表に示す。本表には、 $C_1/(C_2+C_3)$  比、メタン炭素同位体組成、ガス/水比のいずれかのデータがあるものを示した。四国沖の南海トラフで掘削された ODP Leg 131, Site

808 においては、深度 90~140 m のコアの一部に植物片とともにガスハイドレートが回収されている (Shipboard Scientific Party, 1991) が、試料の分析データはないため、第1表には入れていない。同じ場所で複数のデータがあるものについては、代表的な試料のデータを示した。

ガスの起源は、 $C_1/(C_2+C_3)$  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。 $C_1/(C_2+C_3)$  比が高く (通常 1,000 以上)、炭素同位体組成が軽いメタンガス (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とみなされる。また  $C_1/(C_2+C_3)$  比が低く (通常 100 以下)、炭素同位体組成が重いメタンガス (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1図)。

DSDP または ODP で回収されたハイドレート試料の中では、ペルー沖、ブレークリッジ、オレゴン沖 (第1図 a) および奥尻海嶺 (第1表) から得られたハイドレート試料は、明らかにバクテリア起源ガスの組成を示す。メキシコ湾オルカベースンの試料は  $C_1/(C_2+C_3)$  比がやや低く、熱分解起源メタンの寄与が考えられるが、主体はバクテリア起源ガスと考えられる。中米海溝グアテマラ沖で得られたハイドレート試料のメタン炭素同位体組成は -44‰ と重く、一般的には熱分解ガスの範疇に入る。しかし、 $C_1/(C_2+C_3)$  比は 440 と比較的高く、バクテリア起源ガスの組成に近い。また、この試料が採取された深度の堆積物中の炭酸ガスの炭素同位体組成は、メタン同様に重くなっている。後述するように、これは炭酸ガスの還元過程によるバクテリア起源メタンの生成が閉鎖系で極度に進行したために、炭酸ガスの炭素同位体組成が通常のバクテリア起源ガスより重くなったと解釈できる (Jeffrey *et al.*, 1985)。したがって、本試料についてもバクテリア起源ガスを主体とすると推定される。

堆積物表層付近から回収されたハイドレート試料では、北カリフォルニア沖、黒海、オホーツク海の試料はバクテリア起源ガスの組成を示す (第1図 b)。カスピ海の試料は、泥火山の山頂部クレーター付近から採取されており、熱分解起源ガス主体の組成を示す。メキシコ湾では、両者の起源のハイドレートが存在する。ガーデンバンクス-388, グリーンキャニオン-257, -320 の試料はバクテリア起源である。グリーンキャニオン-184, -204, -234, ミシシッピキャニオン, ブッシュヒルで回収されたガスハイドレートはケロジェンの熱分解ガスの組成を示す (第1表; 第1図 b)。これらの試料の一部は油に汚染されている。ブッシュヒルで回収された試料はメタン炭素同位体組成が異常に重い値を示しているが、これは表層付近でメタンがバクテリアによって酸化されたためと推定される (Sassen and MacDonald, 1994)。

天然ガスハイドレートの生成・集積モデル (早稲田・内田)

第1表 DSDP/ODPによる海底堆積物およびその他の調査による表層堆積物から回収された天然ガスハイドレート試料の分析データ。

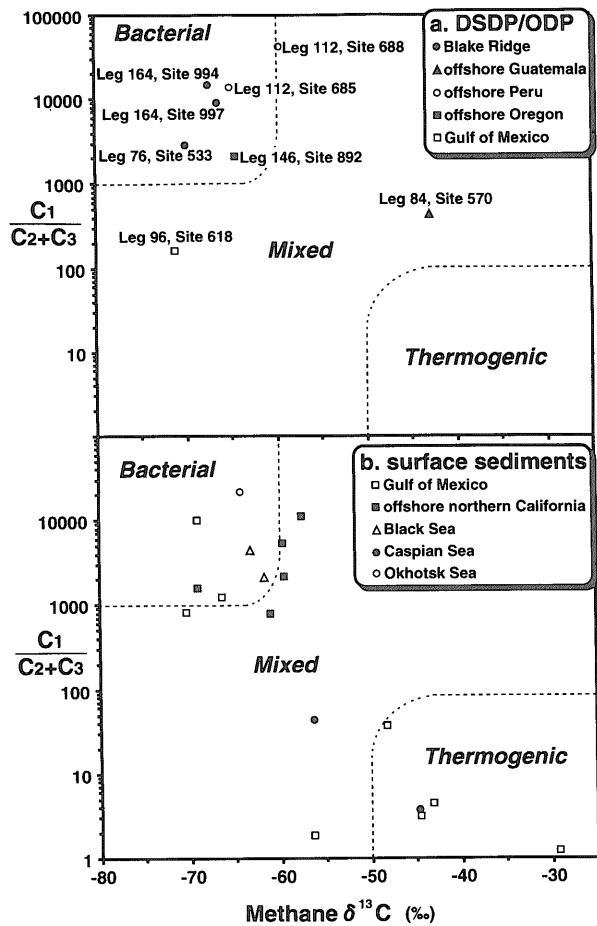
Table 1 Analytical data of gas hydrate samples recovered from marine subsurface sediments by DSDP/ODP cruises, and surface sediments by other surveys.

Area	Water Depth (m)	Sample Depth (mbsf)	BGHS Depth (mbsf)	C <sub>1</sub> / (C <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> )	δ <sup>13</sup> C(C <sub>1</sub> ) (‰)	Gas/water ratio (vol./vol.)	Remarks (Occurrence, size etc.)	References
<b>DSDP &amp; ODP</b>								
<b>Middle America Trench</b>								
<i>Offshore Mexico</i>								
Leg 66, Site 490	1761	140				0.9	Icelike inclusion	Shiple & Didyk (1982)
Leg 66, Site 492	1935	170		1200		20	Hydrate-cemented volcanic ash	
<i>Offshore Guatemala</i>								
Leg 67, Site 497	2347	368			1808		Icelike solid (2cm)	Harrison & Curiale (1982)
Leg 67, Site 498	5478	310			416		Hydrate-cemented vitric sand	
Leg 84, Site 568	2010	404	450	530		30	Icelike solid (~10.4cm <sup>3</sup> ) in tuffaceous mudstone	Kvenvolden & McDonald (1985)
Leg 84, Site 570	1698	249	650	410	-41.4	64	Massive hydrate (105cm×6cm φ)	Kvenvolden et al. (1984)
<i>Offshore Costa Rica</i>								
Leg 84, Site 565	3099	319	900	2000		133	Icelike frothing solid (~1.5cm <sup>3</sup> ) in stiff mud	Kvenvolden & McDonald (1985)
<i>Offshore Peru</i>								
Leg 112, Site 685	5070	166	612	14000	-65.0	100	Icelike solids (1cm <sup>3</sup> & 18cm <sup>3</sup> ) with mud	Kvenvolden & Kastner (1990)
Leg 112, Site 688	3820	141	473	42000	-59.6	13~26	Hydrate cemented mud	
<b>Blake Ridge</b>								
Leg 76, Site 533	3184	238		2900	-70.0	20	Matlike white crystals (4cm φ)	Kvenvolden & Barnard (1983)
Leg 164, Site 994	2799	259		14526	-67.4	154	Massive hydrate (3-5cm φ), δ D(C <sub>1</sub> )=-205‰	Matsumoto et al. (1996) & Uchida et al. (1997)
Leg 164, Site 997	2770	330	450	9121	-66.5	138	Massive hydrate (max.=5cm φ × 17cm) δ D(C <sub>1</sub> )=-206‰	
<b>Okushiri Ridge</b>								
Leg 127, Site 796	2570	90		2900			Icelike solid (5cm <sup>3</sup> ) and hydrate-cemented sand	Shipboard Scientific Party (1990)
<b>Offshore Oregon (Cascadia Margin)</b>								
Leg 146, Site 892	670	3.7	74	2100	-64.5		Platy crystals (2-3cm×1cm) and thin layers. ~10% H <sub>2</sub> S in gas	Hovland et al. (1995)
<b>Gulf of Mexico</b>								
Leg 96, Site 618	2400	27		159	-71.3		Scattered white crystals with sand (1~4mm)	Pflaum et al. (1986)
<b>Piston &amp; gravity coring, grab-sampler</b>								
<b>Gulf of Mexico</b>								
Garden Banks-388	850	2.8		829	-70.4	68	Thin to thick white masses(20mm)	Brooks et al. (1986)
Green Canyon-257	880	4.2		>10000	-69.2	35	Flat white masses(10×3mm)	
Green Canyon-320	800	3.2~3.6		1246	-66.5	66	White layers(10×2mm), H <sub>2</sub> S odor	
Green Canyon-184	530			3.2	-44.6	70	Chips, chunks (40~50mm φ), oil stain	
Green Canyon-204	850	1.4~4.2		1.9	-56.5	85	Chips, chunks (10~30mm φ), oil stain	
Green Canyon-234	590	1.2&2.8		4.4	-43.2	177	Solid plug (>150mm)	
Mississippi Canyon	1300	3.8		37.4	-48.2		Small pieces (2mm)	Sassen & MacDonald (1994)
Bush Hill	540	0		1.2	-29.3		Outcropping amber-colored hydrate lobes structure H (C <sub>1</sub> =21.2%, i-C <sub>3</sub> =41.1%)	
<b>Offshore Northern California</b>								
ER-82	512	0~0.3		2200	-59.6		Crystals in mudstone, H <sub>2</sub> S odor	Brooks et al. (1991)
ER-105	567	0~0.2	225	11000	-57.6		Layered bands in mud, H <sub>2</sub> S odor	
ER-139	623	1.5~2.0	315	800	-61.1		Nodules of gas hydrate, H <sub>2</sub> S odor	
ER-148	642	0~1.8		5300	-59.7		Layered gas hydrate, H <sub>2</sub> S odor	
ER-202	559	2.2~2.8		1600	-69.1		Layered gas hydrate, H <sub>2</sub> S odor	
<b>Black Sea</b>								
Sta. 53	2050	0.4~2.2		4600	-63.3		Veinlet of gas hydrate	Ginsburg et al. (1990b)
Sta. 57	2050	0.7		2200	-61.8		Massive gas hydrate	
<b>Caspian Sea</b>								
Buzdag mud volcano 7c	475				-44.8		Hydrate-cemented breccia	Ginsburg et al. (1992)
Buzdag mud volcano 7s	475	0.5~0.6		3.7			Hydrate-cemented breccia	
Elm mud volcano 17	600	0~0.5		45	-56.5		Hydrate-cemented breccia	
<b>Okhotsk Sea</b>								
Vent Field 1	710	0.3~1.2		22000	-64.3		Layers & lenses of white gas hydrate δ D(C <sub>1</sub> )=-207‰	Ginsburg et al. (1993)

mbsf: meters below sea floor

BGHS: base of gas hydrate stability inferred from seismic profiles, pressure-temperature conditions, and/or well-log data.

blank: not analyzed or not reported



第1図 堆積物中から回収された天然ガスハイドレート試料のメタン炭素同位体組成と  $C_1/(C_2+C_3)$  炭化水素比。DSDP/ODP による海底堆積物 (a) ; その他の調査による表層堆積物 (b)。

Fig. 1 Hydrocarbon ratio of  $C_1/(C_2+C_3)$  versus carbon isotope composition in natural gas hydrates recovered from marine subsurface sediments by DSDP/ODP cruises (a), and surface sediments by other surveys (b).

### 3. メタンを含む流体の移動

以上のように、これまで DSDP または ODP で回収された堆積物中のガスハイドレートは、すべてバクテリア起源のメタンガスを主体とする。また、堆積物表層で回収されたハイドレートもメキシコ湾の一部とカスピ海の試料のみが熱分解起源で、ほかは主にバクテリア起源のメタンからなると考えられる。これは、ガスハイドレートの安定領域が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、主な原因と考えられる。ガスハイドレートの存在が推定されている地域では、水深や地温勾配により異なるが、安定領域の下限深度は最大でも海底下 1,000 m 程度である。一方、ケロジェンが熱分解を起こす深度は、地温勾配や堆積物の年代によって大きく異なるが、一般に 2,000 m 以上の深度である。Hyndman and Davis (1992) は、流体

移動が活発なアクティブマージンにおいては、ハイドレートの安定領域とケロジェンの熱分解領域の間の深度からのバクテリア起源メタンの上方移動が、ハイドレートの集積に寄与しているとするモデルを提出している。このモデルが成り立つには、安定領域の下限は流体のシールにはならず、上方移動する流体に対して浸透性を持つ必要がある。安定領域下限は、震探の反射記録上に BSR として現れる。Hyndman and Davis (1992) は、BSR の下にはフリーガスは存在せず、直上に集積したハイドレートが高音波速度層となることが BSR 出現の原因と予想した。彼らがこのモデルを当てはめたカスカディアマージンでは、ODP の Leg 146 で実際に掘削が行われた。その結果、BSR における音波速度の急変は、直下にフリーガスが存在することによるものであることが推定された (MacKay *et al.*, 1994)。また、ペルー沖 (Miller *et al.*, 1991) やチリ沖 (Bangs *et al.*, 1993) においても BSR の直下にフリーガス層の存在が検層記録などから推定されている。Leg 164 のブレイクリッジにおいても、ハイドレート帯がその下にフリーガスを伴ったときに BSR が観測され、ハイドレートが存在してもフリーガスを伴わない場合は BSR が出現しないことが明らかになっている (佐藤ほか, 1996 a)。

堆積物中のガスの移動については、メタン炭素同位体組成の深度変化から推定することができる。海洋堆積物中のメタンと炭酸ガスの炭素同位体組成は、一定の差を保ちながら深度とともに重くなる傾向がある (Claypool and Kaplan, 1974)。固体のガスハイドレート試料が回収されている地域でも、ブレイクリッジ (Galimov and Kvenvolden, 1983)、中米海溝 (Jeffrey *et al.*, 1985; Claypool *et al.*, 1985)、ペルー沖 (Kvenvolden and Kastner, 1990) で、この傾向が認められる (第2図)。さらに、ベネズエラ沖の Cariaco Trench で掘削された DSDP Site 147 のように温度・圧力条件からハイドレートが存在し得ない海洋底でも同様な現象が認められている (Claypool and Kaplan, 1974)。このようなメタン炭素同位体組成と炭酸ガス炭素同位体組成の調和的な変化は、閉鎖系での炭酸ガス還元によってメタンが生成したと仮定した場合のレーリー蒸留方程式によるモデル計算の結果と整合的である (Claypool and Kaplan, 1974)。

しかし、詳細にみると、地域により深度変化トレンドのパターンは異なる。深部からのガスが断層などの局所的な通路を移動してきた場合には、連続的なトレンドが乱される。チリ沖の ODP Leg 141, Site 859 では、なめらかなメタン炭素同位体組成のトレンドにスパイク状の正のピークが認められ、その深度は地層温度測定における高温異常の部分と一致している (Waseda and Didyk, 1995)。ブレイクリッジとペルー沖においては、メタン炭素同位体組成はなめらかなトレンドを示している (第2図)。この結果は、メタンが炭酸ガスの還元によってその

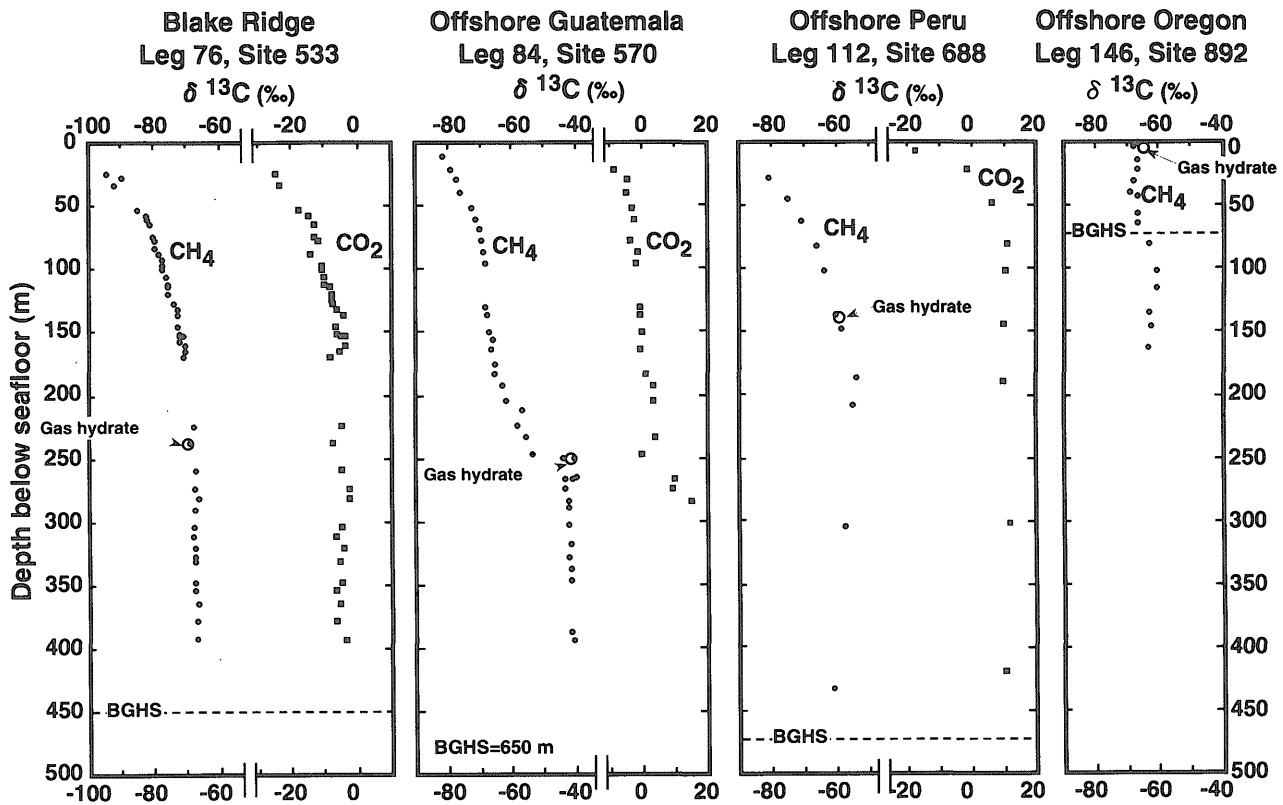
場 (*in situ*) で生成し、ほとんど移動していないことを示唆する。ただし、浅部の堆積物では圧密によるメタンを含む間隙水の排出 (上方移動) が起こっていると推定されるが、堆積物全体に亘る定常的な作用であるために、ガスの炭素同位体組成トレンドを乱すような影響は及ぼしていないと考えられる。

一方、中米海溝グアテマラ沖では、浅部ではなめらかに変化しているが、深度 250 m 付近でメタン炭素同位体組成が約 10‰ 重くなり、それ以降は一定の値を示している (第 2 図)。このことは、この深度になんらかのバリアがあり、下位から移動してきたガスがトラップされていることを示唆する。ブレークリッジ、ペルー沖、グアテマラ沖の 3 地域では、表層付近のメタン炭素同位体組成が -80‰ より軽い値を示すのに対して、カスカディアマージン付加体の変形フロントに位置するオレゴン沖では、表層から -70‰ より重い値を示し、深度変化が小さくトレンドもやや不規則である (第 2 図)。これは、表層付近におけるメタンの移動を示唆している。この地域では、スラストが地表に達している部分からメタンや地層水の湧出 (cold seeps) が認められており、断層に沿った活発な流体移動が掘削前から予想されていた (Kulm

*et al.*, 1986)。メタン炭素同位体組成は、この活発な流体移動を反映しているものと推定される。

以上のように、地域によってはガスの移動が推測されるが、いずれの地域においてもメタンは細菌起源の組成を示しており、深部からの大規模な熱分解起源ガスの移動は認められない。また、いずれの地域においても、固体ガスハイドレート試料中のメタンの炭素同位体組成は、試料が回収された深度の堆積物中のメタンの炭素同位体組成によく一致している (第 2 図)。

閉鎖系での炭酸ガスの還元モデルでは、メタン生成速度・堆積速度が深度にかかわらずほぼ一定とした場合、炭素同位体組成の変化量は深度とともに指数関数的に増加する。しかし、実際には逆に炭素同位体組成の変化量は深度とともに減少している。このことは、細菌の活動度が浅部ほど活発であることを示唆する。実際、海底堆積物中の細菌量は深度とともに急激に減少している (Getliff *et al.*, 1992; Parkes *et al.*, 1994)。また、メタン炭素同位体組成の深度変化は海底から約 200~250 m に限られ、それ以降ではほぼ一定の値になっている (第 2 図)。したがって、細菌によるメタン生成は、表層 200~250 m にほぼ限られ、堆積物最上部の



第 2 図 固体ガスハイドレート試料が回収された場所における堆積物中のメタンと炭酸ガスの炭素同位体組成の深度変化。データは Galimov and Kvenvolden (1983), Claypool *et al.* (1985), Jeffrey *et al.* (1985), Kvenvolden and Kastner (1990) and Whiticar *et al.* (1995) による。

Fig. 2 Depth profiles of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>  $\delta^{13}C$  values in sediments where solid hydrate samples have been recovered. Data are from Galimov and Kvenvolden (1983), Claypool *et al.* (1985), Jeffrey *et al.* (1985), Kvenvolden and Kastner (1990) and Whiticar *et al.* (1995).

硫酸還元帯を除いて浅部ほど活発であると推定される。

これらの結果は、これらの地域においては、ハイドレート中のメタンがハイドレートの安定領域内部でのバクテリア活動によってその場あるいは近傍で生成し、深部からのガスの移動は少ないことを強く示唆している。

一方、表層で回収されているハイドレート試料、特に熱分解起源を示すメキシコ湾やカスピ海の試料は明らかに深部からの移動を示唆する。ガスを含む流体の移動通路としては、断層、フラクチャー、ダイアピル構造などが考えられる。

#### 4. バクテリア起源メタンの生成量

以上のように、海底表層から回収された試料の一部を除くと、これまでに海底堆積物から回収されたガスハイドレート中のメタンは、バクテリアによってその場あるいは近傍で生成したメタンであり、生成は安定領域内の浅部で起こっていると推定される。これらバクテリア起源メタンは堆積物中の有機炭素を原料とする。したがって、堆積物中の有機炭素量は、ガスハイドレートが濃集する上で重要な要因と推定される (Kvenvolden, 1993; 町原・早稲田, 1993)。そこで、次に堆積物中の有機炭素量に対する、バクテリア起源メタンおよびガスハイドレート生成量の関係について考察する。

バクテリア起源メタンの生成量を推定するには、有機物の中の何パーセントがバクテリアによってメタンに変換されるのかを推定する必要がある。海洋では表層付近の硫酸還元帯で硫酸が消費されるとメタン生成帯に入る。メタン生成帯では、バクテリアの有機物分解による炭酸ガスの生成と生成した炭酸ガスの還元によるメタンの生成が進行する (Rice and Claypool, 1981; Whiticar *et al.*, 1986)。この場合、有機物中の炭素と酸素は 1:2 の原子比で分解する。有機物は熟成により、O/C, H/C 比が減少する。この変化は、初期続成帯では主にメタン生成によるものと推定される。そこで、堆積初期の新鮮な堆積物と初期続成帯下部の堆積物の O/C 比を比較すれば、メタン生成によって消費された炭素の量を見積もることが可能である。この方法により、メタン生成に消費される有機物は最大でも初期有機炭素量の 10% 程度と見積もられる (Clayton, 1992)。ただし、堆積物の分析で得られる有機炭素量は現在の値であり、初期の有機炭素量ではない。しかし、メタン生成によって失われる炭素が 10% 以下であれば、分析誤差等を考えると現在の有機炭素量を堆積初期の有機炭素量としても大きな問題はないと考えられる。

以上の結果から、メタン生成に消費される有機炭素の割合を 10% とし、間隙水への溶解度を超えて生成したメタンがすべてハイドレートを形成するとした場合に、水深 1,000 m, 孔隙率 45% の堆積物中で生成可能なガス

ハイドレート量を試算した (Waseda, 1998)。その結果では、中米海溝における平均値である有機炭素量 2% では、生成するハイドレートは孔隙の 5.1% を満たし、ペルー沖の最大値である有機炭素量 8% の場合、生成するハイドレートは孔隙の 25.6% を満たす。また、有機炭素量 0.5% 以下ではハイドレートは形成されない。

ブレークリッジで掘削された ODP Leg 164, Site 997 (水深約 2,800 m) では、間隙水中の塩素濃度のアノマリーからガスハイドレートが存在する深度 200~450 m では平均で孔隙の 5~6% をガスハイドレートが占めていると推定されている (松本ほか, 1996)。上記の試算において、水深を 3,000 m に、孔隙率を 50% に、メタン生成に消費される有機炭素の割合を 15% に、それぞれ変化させた場合についても計算すると、孔隙の 5% をガスハイドレートが占めるのに必要な有機炭素量は、1.3~2.4% になる。この値は、Site 997 のガスハイドレート帯 (深度 200~450 m) における実際の有機炭素量 (0.75~2.32%, 平均 1.37%; Shipboard Scientific Party, 1996) とほぼ一致する。したがって、ブレークリッジにおいては、バクテリア起源メタンのその場での生成によって、堆積物中におけるガスハイドレートの平均存在量を大局的には説明できる。

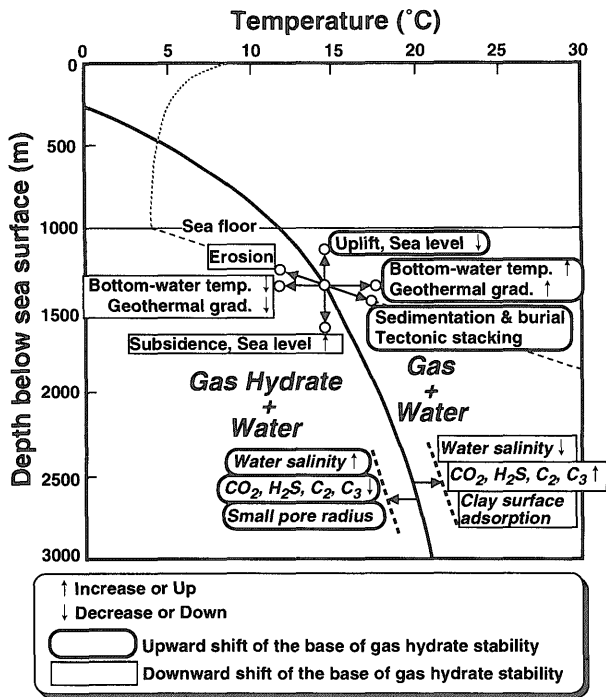
#### 5. ガスハイドレートの集積モデル

##### 5.1 安定領域底部への集積モデル

###### 5.1.1 ガスのリサイクルモデル

ガスハイドレート安定領域下限が地層中を上方移動すると、安定領域外になった堆積物中のガスハイドレートが分解し、フリーガスとなる。間隙水は既にメタンに飽和しているため、ガスハイドレートの分解で生成したガスはバブルとなり、浮力によって上昇し、再び安定領域内に入りハイドレートを形成する。この作用が連続すれば、安定領域下限にガスハイドレートが濃集する (Paull *et al.*, 1994)。ハイドレートがある程度集積し、孔隙を充填すると、低浸透性のハイドレート層となり、その直下には過剰のメタンがフリーガスとして集積する。

ガスハイドレート安定領域下限の上方移動は、安定領域下限深度が変化しなくても堆積埋没作用により相対的に地層中を上昇する。また、南海トラフのような付加体では、スラスト活動による地層の重なりによっても同様な現象が起こる (芦・徳山, 1994)。また、地温勾配あるいは海底温度の上昇による地温の上昇、隆起あるいは海水準低下による圧力の低下があれば、安定領域下限深度は浅くなる。また、塩分濃度の上昇、メタンに対する炭酸ガス、硫化水素、エタン以上の炭化水素の割合の低下は、平衡条件をより低温・高圧側に変化させる (Claypool and Kaplan, 1974) ため、同様な効果を持つ。粘土



第3図 ガスハイドレート安定領域下限深度および平衡温度・圧力の変化を起こす要因を示す海底堆積物の温度-深度(圧力)図。水深1,000m, 海底水温4°C, 地温こう配3°C/100mを仮定。海水-メタン系の相平衡曲線を示す(Dickens and Quinby-Hunt (1994)の結果を外挿)。

Fig. 3 Schematic temperature and depth (pressure) diagram showing factors affecting the basal depth of gas hydrate stability, and equilibrium temperature and pressure of marine gas hydrates, supposing that the water depth is 1000m, bottom-water temperature is 4°C, geothermal gradient is 3°C/100m. The phase equilibrium curve is for a sea water-methane system (extrapolated from the results of Dickens and Quinby-Hunt (1994)).

鉱物などの微小孔隙中で生成する場合にも、自由空間での生成に比べて平衡条件をより低温・高圧側に变化させる可能性がある(Handa and Stupin, 1992)。これらの関係を温度-深度(圧力)図に模式的に示したのが第3図である。

安定領域下限の堆積物中での位置は、一般的な海洋底下の状況では、圧力よりも温度変化に敏感である。Arato *et al.* (1996)は、BSRの認められる房総半島東方沖のガスハイドレートの濃集機構について考察し、ガスハイドレート安定領域下限の地層中での上方移動の要因として構造的隆起、上総層群の急速な堆積、地温勾配の増加を挙げ、氷河性の海水準の変化による影響は小さいと見積もっている。

一方、ガスハイドレート安定領域下限が地層中を下方移動すると、安定領域が下位の地層に広がり、リサイクルによるガスハイドレートあるいはフリーガスの集積は起こりにくくなる。ガスハイドレート安定領域下限の地層中での下方移動を起こす要因としては、地温勾配・海

底温度の低下あるいは海底面の浸食作用による地温の低下、沈降あるいは海水準上昇による圧力の上昇が考えられる(第3図)。塩分濃度の低下、メタンに対する炭酸ガス、硫化水素、エタン以上の炭化水素の割合の増加も同様な効果を持つ。また、細粒堆積物では粘土鉱物表面の効果によって平衡条件がより高温・低圧側に变化する可能性がある(Makogon, 1981; Cha *et al.*, 1988)。

### 5.1.2 深部からのガスの移動モデル

安定領域下限以深からガスが上方へ移動してくれば、安定領域に達したガスがハイドレートを形成することによって、その底部にガスハイドレートの集積が起こる。深部からのガスの上昇のメカニズムとしては以下の過程が考えられる。

#### (1) バクテリア起源ガスの追加

安定領域下限深度が浅い場合には、それ以深においてもメタン生成バクテリアによって利用可能な有機物が残っており、バクテリアの活動があれば、メタン生成は持続する。飽和量を超えたメタンはフリーガスのバブルとなって上昇する。

#### (2) 飽和濃度の低下

水深約1,000m以深の堆積物では、一般的な温度・圧力の深度変化を仮定すると、安定領域下限深度からメタンの飽和濃度は減少し、海底下1,500m付近で極小値を取る(Paull *et al.*, 1994)。したがって、新たなメタンの生成が無い場合にも、安定領域下限深度でメタンに飽和していた間隙水は、深度の増加とともに過飽和になりフリーガスのバブルが形成される。

#### (3) 付加体におけるメタンを含む流体の移動

オレゴン沖、バルバドス海嶺、南海トラフなどの付加体斜面には、化学合成生物群集や泥火山が存在している。これらは、メタンを含む間隙水が、断層、不整合面、ダイアピル、高透水性の地層などに沿って付加体内部から絞り出されていることを示している(芦, 1997)。この流体にハイドレート形成に十分な濃度のメタンが含まれていれば、ハイドレート形成に寄与すると考えられる。ガスの起源はバクテリア起源と熱分解起源の両者が考えられる。南海トラフの場合はバクテリア起源と推定されている(Gamo *et al.*, 1992; Sakai *et al.*, 1992)。

#### (4) 熱分解起源ガス

地下深部で有機物が熟成すれば、熱分解によりガス・油が生成する。生成した油・ガスは、上方への移動通路があれば、ガスハイドレートの安定領域に達する。

## 5.2 安定領域内での集積モデル

上記モデルでは、安定領域底部にガスハイドレートが濃集しやすいことを示す。しかし、実際にはこれまでの固体ガスハイドレート試料の多くは安定領域の底部ではなく、より浅部で回収されている(第1表)。これは、

BSRを貫いて掘削された坑井が少ないことにもよると思われるが、安定領域下限深度への濃集が実際には起こりにくいことを示しているとも考えられる。前述したように、オレゴン沖およびバンクーバー島沖のカスカディアマージンでは、強いBSRはフリーガス層の存在によると推定されている (MacKay *et al.*, 1994)。これは、ハイドレート層の下にフリーガスがトラップされていることを示唆する。しかし、VSP (Vertical Seismic Profile) データの解析からは、BSRの上にはシールとなるほどのハイドレートは存在しないと推定され、また、BSR下のフリーガスもその濃度は1~5%と推定されている (MacKay *et al.*, 1994)。明瞭なBSRが存在するチリ沖のODP Leg 141, Site 859においても、音波検層はBSRがフリーガスの存在によるものであることを示すが、その濃度は孔隙の1%程度と見積もられている (Bangs *et al.*, 1993)。低濃度のガスは細粒な堆積物に対しては、相対浸透率が低いと考えられる。したがって、フリーガスはハイドレート層にトラップされているのではなく、その場で生成したメタンが移動せずに孔隙中にとどまっている可能性が考えられる (MacKay *et al.*, 1994)。オレゴン沖 (Whiticar *et al.*, 1995; 第2図)、ペルー沖 (Froelich *et al.*, 1995)、チリ沖 (Waseda and Didyk, 1995) では、堆積物中のメタンの炭素同位体組成はBSRの深度で上下に連続的な変化を示しており、BSRの下へのガスの移動・トラップを示す証拠は認められない。したがって、深部からの活発な流体移動がない場合、その場で生成した低濃度のバクテリア起源ガスのみでは、安定領域底部でのガスハイドレートの濃集は起こりにくいと推定される。

深部からのガスの供給がある場合にも、安定領域内に入ってすぐにハイドレートを形成するとは限らない。ガスを含む流体が地表へ移動する場合、安定領域内のどこでハイドレートを形成するかは、流体の移動速度、ガスの濃度、温度・圧力条件などに依存すると思われる。ハイドレートの形成には平衡温度・圧力より低温または高圧の条件が必要である (前川ほか, 1994)。平衡温度・圧力からの低温・高圧側へのずれは、堆積物浅部ほど大きくなる (第3図) ため、ハイドレートは浅部ほど形成されやすい (形成速度が速い) と推定される。メタンを含む間隙水が付加体斜面から湧出しているオレゴン沖のODP Leg 146においては、安定領域下限付近ではなく表層付近でハイドレートが回収されている (第1表; 第2図)。

熱分解起源ガスが大量に深部で生成し、上方への移動通路があれば、安定領域内にハイドレートが集積し、その下にフリーガスがトラップされる可能性が高い。この場合、安定領域内では浸透率、孔隙率の高い堆積物に選択的にガスハイドレートが濃集することが考えられる。アラスカ陸域のノーススロープでは、検層データの解析

から、砂岩・礫岩層にガスハイドレートが選択的に濃集している現象が認められており、ガスの起源はバクテリア起源と熱分解起源の混合と推定されている (Collett, 1993)。ガスハイドレート層の下位にはブルドーベイとクパルクリバー油田があり、ガスの通路となる断層も発達している。したがって、熱分解起源のガスが多量に上昇して来たために、浸透性の良好な部分に選択的に移動し、バクテリア起源メタンと混合し、ハイドレートを形成したと推定される (Collett, 1993)。

中米海溝のグァテマラ沖では、安定領域下限深度が約650 mと推定される場所の海底下約250 mから、全長1.05 mという特大の塊状ガスハイドレート試料が回収されている (第1表)。検層記録はこのハイドレートが3~4 mの厚さに発達していることを示す (Kvenvolden *et al.*, 1984)。ここでは、前述したようにメタン炭素同位体組成は深度約250 mで急変しており、塊状ハイドレート層はこの急変部に位置する (第2図)。したがって、下位から移動してきたガスがこの深度でトラップされることにより、塊状ハイドレート層が発達した可能性が考えられる。また、米国東海岸のブレイクリッジでは、海底下約200 mから450 mの間に、ハイドレートの存在が推定され、安定領域下限に加えて、その上限および330 m付近にもハイドレート濃集帯が推定されている (松本ら, 1996)。ここでは、メタン炭素同位体組成の深度変化は極めてなめらかである (第2図)。このような塊状ハイドレートの発達は、近傍 (数m~数10m?) からのガスの移動による局所的な濃集メカニズムの存在を示唆する。グァテマラ沖塊状ガスハイドレートの濃集メカニズムについて、Kvenvolden *et al.* (1993) は、前述の「堆積モデル」で説明できるかもしれないとしているが、その詳細に関しては述べていない。ハイドレートの成長モデルとしては、分散状からノジュール状、層状、塊状への成長が考えられている (Brooks *et al.*, 1986) が、実際にそのような成長が堆積物中で起こるのか疑問な点も多く、塊状ハイドレートの生成メカニズムについては今後の検討が必要である。

### 5.3 地層水の濃集

上述したように包接ガスの観点から見ると、ガスハイドレートが十分な量形成されるためには、メタンなどのガスが濃集する必要がある。しかし、ガスが濃集しただけでは堆積物粒子間にせいぜい数mm程度の大きさのガスハイドレートが分散して分布するに過ぎないと予想される。現実には、1 mを超える最大級のガスハイドレートが回収されたグァテマラ沖をはじめ、これまでに世界各地で数cmオーダー以上のガスハイドレート試料の回収が報告されている (Kvenvolden, 1995)。最近では、ODP Leg 164において最大30 cm以上のガスハイドレートが回収されている (松本ほか, 1996)。このような



比較的大きなノジュール状 (内田ほか, 1996) または塊状ガスハイドレートを生成するには, ガスの濃集だけでは十分ではなく, 地層水の濃集も必要となる。

ガスハイドレートの生成機構に関する実験的な報告は数多くあるものの, 天然のガスハイドレートの産状やハイドレートそのものの濃集機構についての検討はまだ十分ではない。永久凍土層について地層水の濃集機構の観点からの研究があり, 氷とハイドレートの物理化学的特性の相違はあるものの, 両者とも物性が近似する水分子を主体とした固体であることから, これらの研究は非常に参考になる。ここでは, 永久凍土地域における凍上現象を例にとりながら, ガスハイドレートの濃集機構について考察する。

永久凍土地域では, 大規模な塊状氷体が頻繁に分布する。特に氷濃集の規模が大きい凍上現象として, 氷楔 (ひょうせつ; ice wedge) とピング (pingo) が代表的である。永久凍土地域の冬期において, 地表付近の凍土が収縮してフラクチャーを生じ, 融雪期になって地表の雪などが解けた融解水がこのフラクチャーに浸透して零下の凍土領域に入って再氷結する。季節の変化に従ってこの過程が繰り返されると, 数10~数100年を経て楔 (くさび) 状の大きな氷塊に成長し, 大きなものでは幅2~3m, 長さ (深さ) 4~5m程度にもなる。一方, ピングは, 最大で厚さ100m (海面下地下を含めた厚さ) を超える氷塊が円錐型の小山状地形を形成したもので, 北アメリカ北部やシベリアの永久凍土地域に数多く分布する。特に, カナダ極北部のマッケンジーデルタ地域ではその数は2,000とも4,000とも言われている。最大級の規模のピングは, 標高40~60mで直径200~400mに達する。いくつかのピングは現在も成長を続け, 益々隆起を増している。小規模なピングほど形成初期段階にあり, その成長速度は大きい。

ピングの形成機構については福田 (1989), Mackay (1986; 1990), Yoshikawa (1990) など多くの報告がある。アラスと呼ぶ極北地域地表の窪地に湖沼が形成され, 冬期に水面が氷結すると潜熱が放出されて湖底では零下にならずむしろ永久凍土の氷を融解し, 湖水量が増加する。その後, 侵食作用や湖水の蒸発などによって湖沼が干上がると, 冬期には堆積粒子間にあるフリーな水は凍結し始めるものの, 粒子表面近傍の吸着水は零下でも凍結しない (このため, 不凍水と呼ばれる)。その際, 地層を構成する堆積粒子がシルトのような細粒である場合, 不凍水は圧力 (水圧) の高い下方から低い上方へと徐々に流動し, 氷結する温度・圧力領域に達すると氷となって氷塊を形成する (福田, 1989)。この現象は霜柱の規模の大きなものであると考えることができ, 堆積物の粒子の大きさや鉱物の種類などによる不凍水の量や流動する水量, 氷結の速度などの要因に規制される (Yoshikawa, 1990)。永久凍土層中における不凍水の存在は,

タリック (Talík) と呼ばれる未凍結層準が挟在することからも知られている。

ピングは数cm/年程度の速度で数10~数100年かけて成長すると推定されており (Mackay, 1990), 深海底下においてガスハイドレートが形成する際にも, この程度の地層水の上方への流動が生じる可能性がある。このような地層水の濃集とメタンなどのガスの濃集が実現した個所には, ノジュール状または塊状ガスハイドレートが形成されるものと予想される。

#### 5.4 ガスハイドレート層による油・ガスのトラップ

深部からのガスの移動によって安定領域下限近傍にガスハイドレートが濃集した場合にも, ガスハイドレートがシールになって, 過剰の油・ガスが貯留するためには, 安定領域の底面が背斜構造などのトラップ形態を形成するか, シールとして働く泥岩層や断層とガスハイドレート底面が斜行することにより, 油・ガスが逃散しないような地質条件を持っていなければならない (Dillon *et al.*, 1980)。この場合, シールがガスハイドレート層となるだけで, 炭化水素鉱床を形成するその他の要素は通常の油・ガス田と同じである。世界の超巨大ガス田のすべては, ハイドレートをともなう永久凍土層か蒸発岩層のどちらかをシールに持っており, ハイドレートは蒸発岩をしのぐ最高のシールと考えられる (Hunt, 1995)。したがって, 生成する油・ガスの量は根源岩の有機物濃度, 有機物タイプ, 熟成度によるが, 条件によっては大量の油・ガスが集積する可能性がある。

## 6. ま と め

(1) これまでに回収されたガスハイドレート試料中のメタンの起源は, 主にバクテリア起源である。メキシコ湾の海底表層から回収された試料の一部とカスピ海の表層から回収された試料のみが熱分解起源のガスを主体とする。

(2) バクテリア起源ガスハイドレート試料が回収された地域では, 深部からのガスの移動の証拠は認められない。したがって, このような地域においては, ハイドレートは, 安定領域内のその場, あるいは近傍で生成したバクテリア起源メタンから生成していると推定される。この場合, 堆積物中の有機炭素量がハイドレート生成量を規制すると考えられる。

(3) 安定領域底部でのハイドレート濃集モデルとして, リサイクルモデルおよび深部からのガスの供給モデルが考えられる。しかし, 深部から大量のガスの供給がない場合, ガスの濃度が低すぎて上記モデルによるハイドレートの濃集が起こらない可能性が高い。

(4) 堆積物表層から回収された熱分解起源のガスハイドレートは, 断層やフラクチャーを通して深部から移動

してきたガスから生成したと推定される。

(5) 深部からの熱分解起源のガスが大量に安定領域内に供給されれば、安定領域内の浸透率、孔隙率の高い堆積物に選択的にハイドレートが集積し、その下にフリーガスがトラップされる可能性が高い。

(6) グアテマラ沖で回収されたような塊状ガスハイドレートが発達するためには近傍からのガスおよび地層水の移動による局所的な濃集メカニズムが必要である。

**謝辞** 本稿の公表を許可された石油資源開発株式会社に感謝します。同社技術研究所の馬場敬博士には、日ごろの討論を通じて有益な助言をいただきました。

## 文 献

- Arato, H., Akai, H., Uchiyama, S., Kudo, T. and Sekiguchi, K. (1996) Origin and significance of a bottom simulating reflector (BSR) in the Choshi Spur Depression of the Offshore Chiba Sedimentary Basin, central Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **102**, 972-982.
- 芦寿一郎 (1997) 付加プリズム浅部の流体循環. 月刊地球, **19**, 332-339.
- 芦寿一郎・徳山英一 (1994) 南海トラフ付加体の発達とガスハイドレートの形成. 月刊地球, **16**, 539-544.
- Bangs, N. L. B., Sawyer, D. S. and Golovchenko, X. (1993) Free gas as the base of the gas hydrate zone in the vicinity of the Chile Triple Junction. *Geology*, **21**, 905-908.
- Brooks, J. M., Cox, H. B., Bryant, W. R., Kennicutt, M. C., II, 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.
- Brooks, J. M., Field, M. E. and Kennicutt, M. C., II (1991) Observations of gas hydrates in marine sediments, offshore northern California. *Marine Geology*, **96**, 103-109.
- Cha, S. B., Ouar, H., Wildeman, T. R. and Sloan, E. D. (1988) A third-surface effect on hydrate formation. *Jour. Phys. Chem.* **92**, 6492-6494.
- Claypool, G. E. and Kaplan, I. R. (1974) The origin and distribution of methane in marine sediments. In Kaplan, I. R., ed., *Natural Gases in Marine Sediments*. Plenum Publishing, New York, 99-139.
- Claypool, G. E., Threlkeld, C. N., Mankiewicz, P. N., Arthur, M. A. and Anderson, T. F. (1985) Isotopic composition of interstitial fluids and origin of methane in slope sediments of the Middle America Trench, Deep Sea Drilling Project Leg 84. In von Huene, R., Aubouin, J. et al., eds., *Init. Repts. DSDP 84*, U.S. Govt. Printing Office, Washington, 683-691.
- Clayton, C. (1992) Source volumetrics of biogenic gas generation. In Vially, R., ed., *Bacterial Gas*. Technip, Paris, 191-204.
- Collett, T. S. (1993) Natural gas hydrates of the Prudhoe Bay and Kuparuk River area, North Slope, Alaska. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, **77**, 793-812.
- Dallimore, S. R. and Collett, T. S. (1995) Intrapermafrost gas hydrates from a deep core hole in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada. *Geology*, **23**, 527-530.
- Dickens, G. R. and Quinby-Hunt, M. S. (1994) Methane hydrate stability in seawater. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 2115-2118.
- Dillon, W. P., Grow, J. A. and Paull, C. K. (1980) Unconventional gas hydrate seals may trap gas off Southeast U.S. *Oil Gas Jour.*, **78** (1), 124-130.
- Froelich, P. N., Kvenvolden, K. A., Torres, M. E., Waseda, A., Didyk, B. M. and Lorenson, T. D. (1995) Geochemical evidence for gas hydrate in sediments near the Chile Triple Junction. In Lewis, S. D., Behrmann, J. H., Musgrave, R. J. and Cande, S. C., eds., *Proc. ODP, Sci. Results 141*, Ocean Drilling Program, College Station, TX, 279-286.
- 福田正己 (1989) ピンゴー永久凍土地域の生きている地形. 科学, **39**, 145-152.
- Galimov, E. M. and Kvenvolden, K. A. (1983) Concentrations and carbon isotopic compositions of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in gas from sediments of the Blake Outer Ridge, Deep Sea Drilling Project 76. In Sheridan, R. E., Gradstein, F. M., et al., eds., *Init. Repts. DSDP 76*, U.S. Govt. Printing Office, Washington, 403-410.
- Gamo, T., Sakai, H., Ishibashi, J., Shitashima, K. and Boulegue, J. (1992) Methane, ethane and total inorganic carbon in fluid samples taken during the 1989 Kaiko-Nankai project. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **109**, 383-390.
- Getliff, J. M., Fry, J. C., Cragg, B. A. and Parkes, R. J. (1992) The potential for bacteria growth in deep sediments layers of the Japan Sea,

- Hole 798 B-Leg 128. *In* Pisciotto, K. A., Ingle, J. C. Jr., von Breymann, M. T., Barron, J., *et al.*, eds., *Proc. ODP, Sci. Results* **127/128** (Pt. 1), Ocean Drilling Program, College Station, TX, 755-760.
- Ginsburg, G. D. and Soloviev, V. A. (1990) Geological models of the formation of gas hydrates. *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, (2), 76-87 (in Russian).
- Ginsburg, G. D., Gramberg, I. S. and Soloviev, V. A. (1990a) Geology of submarine gas hydrates. *Sovetskaya Geologiya*, (11), 12-19 (in Russian).
- Ginsburg, G., Kremlev A. N., Grigor'ev, M. N., Larkin, G. V., Pavlenkin, A. D. and Saltykova, N. A. (1990 b) Filtrogenic gas hydrates in the Black Sea (Twenty-first voyage of the research vessel Evpatoriya). *Geologiya i Geofizika*, **313**, 10-19 (in Russian with English abstract).
- Ginsburg, G., Guseynov, R. A., Dadashev, A. A., Ivanova, G. A., Kazantsev, S. A., Soloviev, V. A., Telepnev, E. V., Askeri-Nasirov, R. Ye., Yesikov, A. D., Mal'tseva, V. I., Mashirov, Yu. G. and Shabayeva, I. Yu. (1992) Gas hydrates of the southern Caspian. *Int. Geol. Rev.*, **34**, 765-782.
- Ginsburg, G., Soloviev, V. A., Cranston, R. E., Lorrison, T. D. and Kvenvolden, K. A. (1993) Gas hydrates from the continental slope, offshore Sakhalin Island, Okhotsk Sea. *Geo-Marine Lett.*, **13**, 41-48.
- Handa, Y. P. and Stupin, D. (1992) Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-Å-radius silica gel pores. *Jour. Phys. Chem.*, **96**, 8599-8603.
- Harrison, W. E. and Curiale, J. A. (1982) Gas hydrate in sediments of holes 497 and 498A, Deep Sea Drilling Project Leg 67. *In* Aubouin, J., von Huene, R., *et al.*, eds., *Init. Repts. DSDP* **67**, U.S. Govt. Printing Office, Washington, 591-594.
- Hovland, M., Lysne, D. and Whiticar, M. (1995) Gas hydrate and sediment gas composition, Hole 892A. *In* Carson, B., Westbrook, G. K., Musgrave, R. J. and Suess, E., eds., *Proc. ODP, Sci. Results* **146** (Pt. 1), Ocean Drilling Program, College Station, TX, 151-161.
- Hunt, J. M. (1995) *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2nd. Ed. W. H. Freeman and Company, New York, 743 p.
- Hyndman, R. D. and Davis, E. E. (1992) A mechanism for the formation of methane hydrate and seafloor bottom-simulating reflectors by vertical fluid expulsion. *Jour. Geophys. Res.*, **97** (B5), 7025-7041.
- Jeffrey, A. W. A., Pflaum, R. C., McDonald, T. J., Brooks, J. M. and Kvenvolden, K. A. (1985) Isotopic analysis of core gases at Sites 565-570, Deep Sea Drilling Project Leg 84. *In* von Huene, R., Aubouin, J., *et al.*, eds., *Init. Repts. DSDP* **84**, U.S. Govt. Printing Office, Washington, 719-726.
- Kulm, L. D., Suess, E., Moore, J. C., Carson, B., Lewis, B. T., Ritger, S. D., Kadko, D. C., Thornburg, T. M., Embley, R. W., Rugh, W. D., Massoth, G. L., Langseth, M. G., Cochrane, G. R. and Scamman, R. L. (1986) Oregon subduction zone: venting, fauna, and carbonates. *Science*, **231**, 561-566.
- Kvenvolden, K. A. (1988) Methane hydrate—a major reservoir of carbon in the shallow geosphere? *Chemical Geology*, **71**, 41-51.
- Kvenvolden, K. A. (1993) Gas hydrates-geological perspective and global change. *Rev. Geophys.*, **31**, 173-187.
- Kvenvolden, K. A. (1995) A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate. *Org. Geochem.*, **23**, 997-1008.
- 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., *et al.*, eds., *Init. Repts. DSDP* **76**, U.S. Govt. Printing Office, Washington, 353-365.
- Kvenvolden, K. A. and Kastner, M. (1990) Gas hydrates of the Peruvian outer continental margin. *In* Suess, E., von Huene, R., *et al.*, eds., *Proc. ODP, Sci. Results* **112**, Ocean Drilling Program, College Station, TX, 517-526.
- Kvenvolden, K. A. and McDonald, T. J. (1985) Gas hydrates of the Middle American Trench: Deep Sea Drilling Project Leg 84. *In* von Huene, R., Aubouin, J., *et al.*, eds., *Init. Repts. DSDP* **84**, U.S. Govt. Printing Office, Washington, 667-682.
- 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., Ginsburg, G. D. and Soloviev, V. A. (1993) Worldwide distribution of sub-aquatic gas hydrates. *Geo-Marine Lett.* **13**, 32-40.
- 町原 勉・早稲田周 (1993) メタンハイドレートの有機地球化学. 日本地質学会第100年学術大会講演要旨, 200-201.
- Mackay, J. R. (1986) Growth of Ibyuk Pindo, Western Arctic Coast, Canada, and some implications for environmental reconstructions. *Quaternary Research*, **26**, 68-80.
- Mackay, J. R. (1990) Seasonal growth bands in pingo ice. *Can. Jour. Earth Sci.*, **27**, 1115-1125.
- MacKay, M. E., Jarrard, R. D., Westbrook, G. K., Hyndman, R. D. and Shipboard Scientific Party of Ocean Drilling Program Leg 146 (1994) Origin of bottom-simulating reflectors; Geophysical evidence from the Cascadia accretionary prism. *Geology*, **22**, 459-462.
- 前川竜男・猪狩俊一郎・坂田 将 (1994) 天然ガスハイドレートの生成条件. 月刊地球, **16**, 514-518.
- Makogon, Y. F. (1981) *Hydrates of Natural gas*. PennWell Publishing, Tulsa, Okla, 237 p (translated by Cieslewicz, W. J.).
- 松本 良・渡部芳夫・佐藤幹夫・岡田尚武・廣木義久・川崎正行・Leg 164 乗船研究者 (1996) 海洋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**, 932-944.
- Miller, J. J., Lee, M. W. and von Huene, R. (1991) An analysis of a seismic reflection from the base of gas hydrate zone, offshore Peru: *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, **75**, 910-924.
- Parkes, R. J., Cragg, B. A., Bale, S. J., Getliff, J. M., Goodman, K., Rochelle, P. A., Fry, J. C., Weightman, A. J. and Harvey, S. M. (1994) Deep bacterial biosphere in Pacific Ocean sediments. *Nature*, **371**, 410-413.
- Paull, C. K., Ussler III, W. and Borowski, W. S. (1994) Sources of biogenic methane to form marine gas hydrates: *in situ* production or upward migration? In Sloan, E. D., Happe, J. and Hnatow, M. A., eds., *International Conference on Natural Gas Hydrates*. The New York Academy of Sciences, New York, 392-409.
- Pflaum, R. C., Brooks, J. M., Cox, H. B., Kennicutt, M. C., II and Sheu D-D. (1986) Molecular and isotopic analysis of core gases and gas hydrates, Deep Sea Drilling Project Leg 96. In Bouma, A. H., Coleman, J. M., Meyer, A. W., et al., eds., *Init. Repts. DSDP 96*, U. S. Govt. Printing Office, Washington, 781-784.
- Rice, D. D. and Claypool, G. E. (1981) Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, **65**, 5-25.
- Sakai H., Gamo, T., Ogawa, Y. and Boulegue, J. (1992) Stable isotopic ratios and origins of the carbonates associated with cold seepage at the eastern Nankai Trough. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **109**, 391-404.
- Sassen and MacDonald (1994) Evidence of structure H hydrate, Gulf of Mexico continental slope. *Org. Geochem.*, **22**, 1029-1032.
- 佐藤幹夫・ODP Leg 164 乗船研究者 (1996 a) ブレークリッジトランセクトの物性測定, 検層とBSR. 月刊地球, **18**, 647-652.
- 佐藤幹夫・前川竜男・奥田義久 (1996 b) 天然ガスハイドレートのメタン量と資源量の推定. 地質学雑誌, **102**, 959-971.
- Shipboard Scientific Party (1990) Site 796. In Tamaki, K., Pisciotto, K., Allan, J., et al., eds., *Proc. ODP, Init. Repts.* **127**, Ocean Drilling Program, College Station, TX, 247-322.
- Shipboard Scientific Party (1991) Site 808. In Taira, A., Hill, I. A., Firth, J. V., et al., eds., *Proc. ODP, Init. Repts.* **131**, Ocean Drilling Program, College Station, TX, 71-269.
- Shipboard Scientific Party (1996) Site 997. In Paull, C. K., Matsumoto, R., Wallace, P. J., et al., eds., *Proc. ODP. Init. Repts.* [CD-ROM] **164**, Ocean Drilling Program, College Station, TX, 77-334.
- Shipley, T. H. and Didyk, B. M. (1982) Occurrence of methane hydrates offshore southern Mexico. In Watkins, J. S., Moore, J. C., et al., eds., *Init. Repts. DSDP 66*, U. S. Govt. Printing Office, Washington, 547-555.
- 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. 月刊地球, **18**, 704-709.
- 内田 隆・山本純治・岡田真一・早稲田周・馬場敬・岡津弘明・松本 良・ODP Leg 164 乗船研究者 (1997) 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—. 地質ニュース, **510**, 36-42.
- Waseda, A. (1998) Organic carbon content, bacterial methanogenesis, and accumulation processes of gas hydrates in marine sediments. *Geochem. Jour.* **32**, 143-157.
- Waseda, A. and Didyk, B.M. (1995) Isotope compositions of gases in sediments from the Chile continental margin. In Lewis, S.D., Behrmann, J.H., Musgrave, R.J. and Cande, S.C., eds., *Proc. ODP, Sci. Results 141*, Ocean Drilling Program, College Station, TX, 307-312.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 693-709.
- Whiticar, M.J., Hovland, M., Kastner, M. and Sample, J.C. (1995) Organic geochemistry of gases, fluids, and hydrates at the Cascadia accretionary margin. In Carson, B., Westbrook, G.K., Musgrave, R.J. and Suess, E., eds., *Proc. ODP, Sci. Results 146* (Pt. 1), Ocean Drilling Program, College Station, TX, 385-397.
- Yoshikawa, K. (1990) Notes on open-system pingo ice, Adventdalen, Spitsbergen. *Permafrost and Periglacial Process*, **4**, 327-334.
- (受付: 1998年6月29日; 受理: 1998年7月17日)