

貯留層物性・メタンハイドレート分解挙動の検討

鳥取大学工学部 海老沼孝郎，中村公一，大野和也

謝辞

本研究は，経済産業省「国内石油天然ガスに係る地質調査・メタンハイドレートの研究開発等事業（メタンハイドレートの研究開発）」のなかの「表層型メタンハイドレートの研究開発・基盤技術開発」として，産業技術総合研究所の再委託により，同所が冷蔵保管するコア試料（経済産業省「メタンハイドレート開発促進事業」で再委託先の明治大学が2015年に採取）を使用して実施しました。コア試料を採取された皆様，また研究の機会を与えて頂いた関係の皆様に深く感謝致します。



【目的】

- 海底面下浅層の粘性土に分布する表層型メタンハイドレート（以下、MH）の特徴を踏まえて、MHの分解条件、海底地盤の変形・強度特性等、要素技術開発及び生産システム検討において必要となる共通基盤的な貯留層物性とMH分解挙動の解明が目的。
- 採掘、分離及び揚収の各工程において、MHが分解する温度・圧力条件を正確に把握することが重要。MHの分解条件は、包接されているガスの組成、共存する海水または間隙水の塩分及び堆積物の状態（スラリー、団塊等）と物性に依存。本課題では、表層型MHが分布する実海域で採取された試料及び市販の模擬試料を用いて、MHの分解条件に係るこれら因子を評価。
- 表層型MHは、湧昇するメタンと海水の硫酸イオンにより形成される炭酸塩鉱物とともに胚胎。炭酸塩鉱物は、土粒子に対する膠結作用、あるいは粗粒のノジュールとなり、海底地盤の変形・強度特性に影響を与える可能性。
- このため、実海域の不攪乱試料を用いたせん断強度試験、圧密試験等が必要。ただし、使用可能な試料本数の制約から、模擬の供試体作製も必要。本課題では、表層型MH賦存域の堆積層の特性を再現する模擬供試体の作成手法も検討。

【令和2年度の主な実施内容】

- 本研究課題では、新たに表層型メタンハイドレート分布海域で採取されるコア試料の使用を想定したが、令和2年度は、新型コロナウイルス感染症拡大による制約のため、表層型MH資源量調査（平成25～27年度）の平成27年度掘削調査において採取されたコア試料（産業技術総合研究所にて冷蔵保管）を借用して実施。

研究の背景・目的 海底表層における炭酸塩鉱物と硫化水素の生成

- 海底下で生成され、ガスチムニー構造内を湧昇したメタンは、微生物（硫酸還元菌と嫌氣的メタン酸化古細菌）による嫌氣的メタン酸化反応により、海水に含まれる硫酸（ SO_4^{2-} ）と反応して、硫化水素（ HS^- ）と重炭酸（ HCO_3^- ）を生成。



HCO_3^- と海水中的の Ca^{+} は、メタン由来炭酸塩を形成（生物由来炭酸塩とは異なる生成過程）。

- MHの分解条件は、間隙水の塩分、堆積物の特性（細孔径、表面物性）に加えて硫化水素の影響も受ける。
- メタン由来炭酸塩は、堆積物粒子の膠結、ノジュール化などにより、海底地盤のせん断特性・圧密特性へ影響を与える可能性。

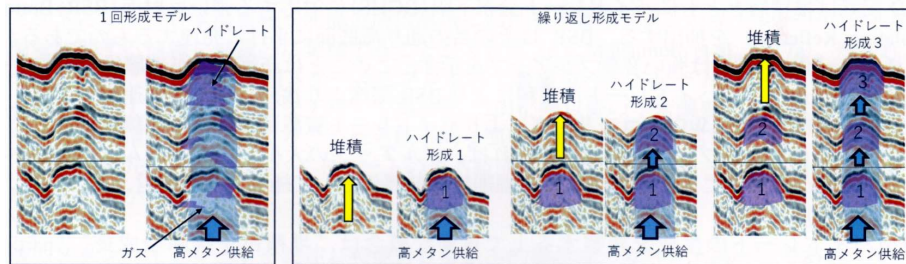


図3 塊状ハイドレートの集積は一回のイベントではなく、堆積+ガス貫入+ハイドレート形成が複数回繰り返して形成された。

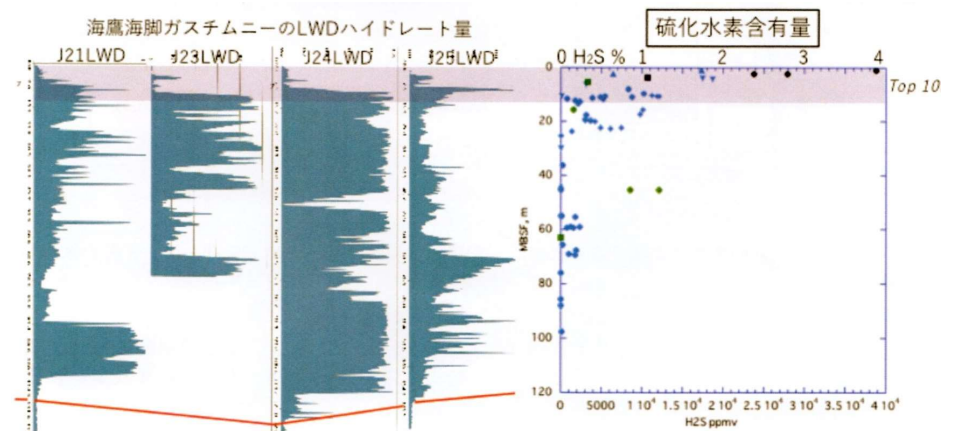
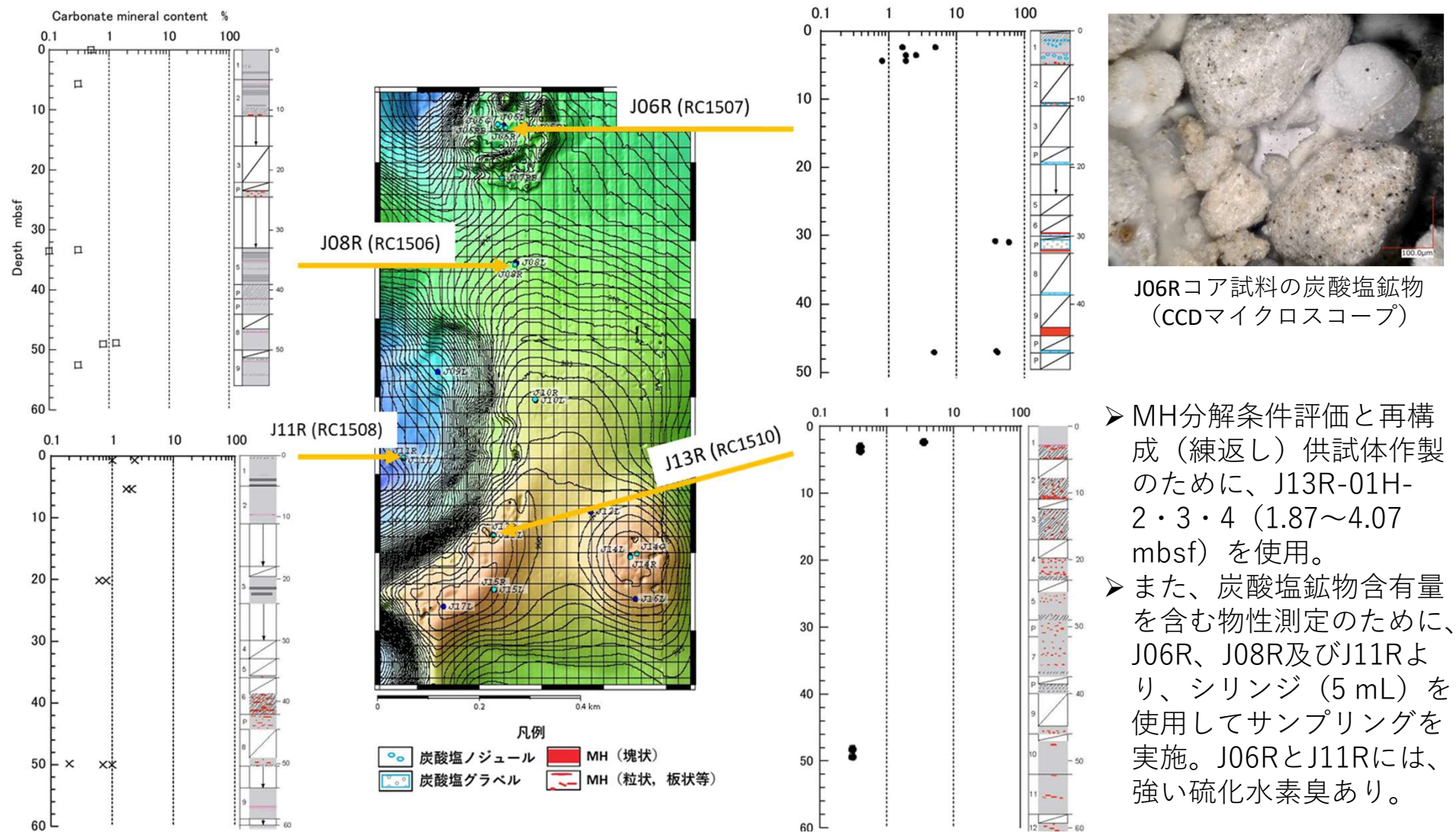


図4 LWD 速度検層から見積もったガスチムニー中のハイドレート量（体積分率）とハイドレート中の硫化水素含有量

松本良 他（2019）、日本海の表層型メタンハイドレート：基本概念の確立と新たな課題、表層型メタンハイドレート・フォーラム（講演要旨）、明治大学グローバルフロント（東京駿河台）より引用。

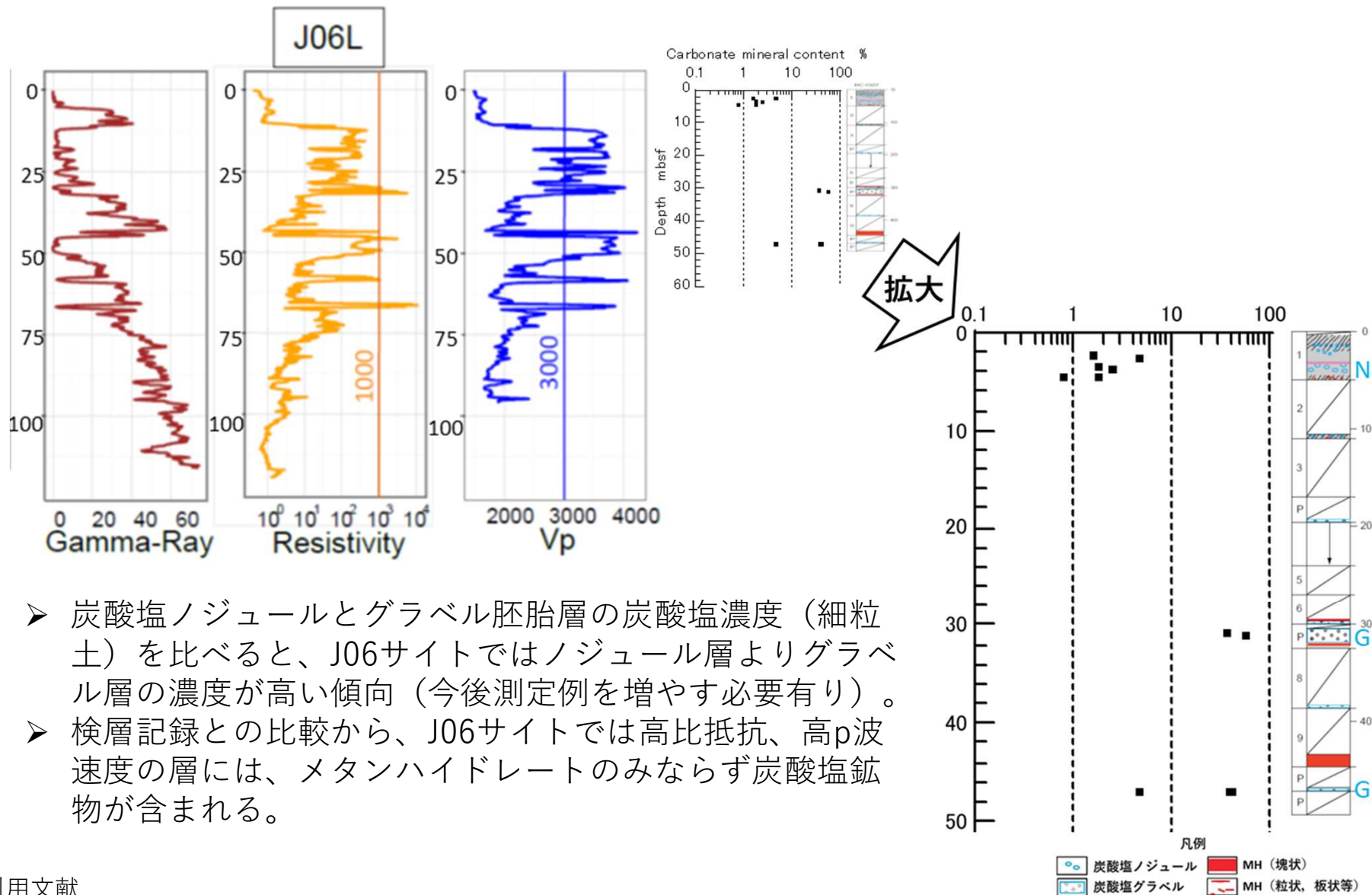
炭酸塩濃度測定結果（海鷹海脚北東部）



- MH分解条件評価と再構成（練返し）供試体作製のために、J13R-01H-2・3・4（1.87～4.07 mbsf）を使用。
- また、炭酸塩鉱物含有量を含む物性測定のために、J06R、J08R及びJ11Rより、シリンジ（5 mL）を使用してサンプリングを実施。J06RとJ11Rには、強い硫化水素臭あり。

海底地形図と柱状図の出典：松本良・森田澄人，表層マントドレート・フォーラム（講演要旨），明治大学，2016.6.28（海底地形図及びJ13R）．角和善隆・松本良，同上（J06R，J08R及びJ13R）．大井剛志ら，表層型マントドレート・フォーラム（講演要旨），明治大学，2018.1.26（J08R，J11R及びJ13R）．

検層記録との比較（J06地点）

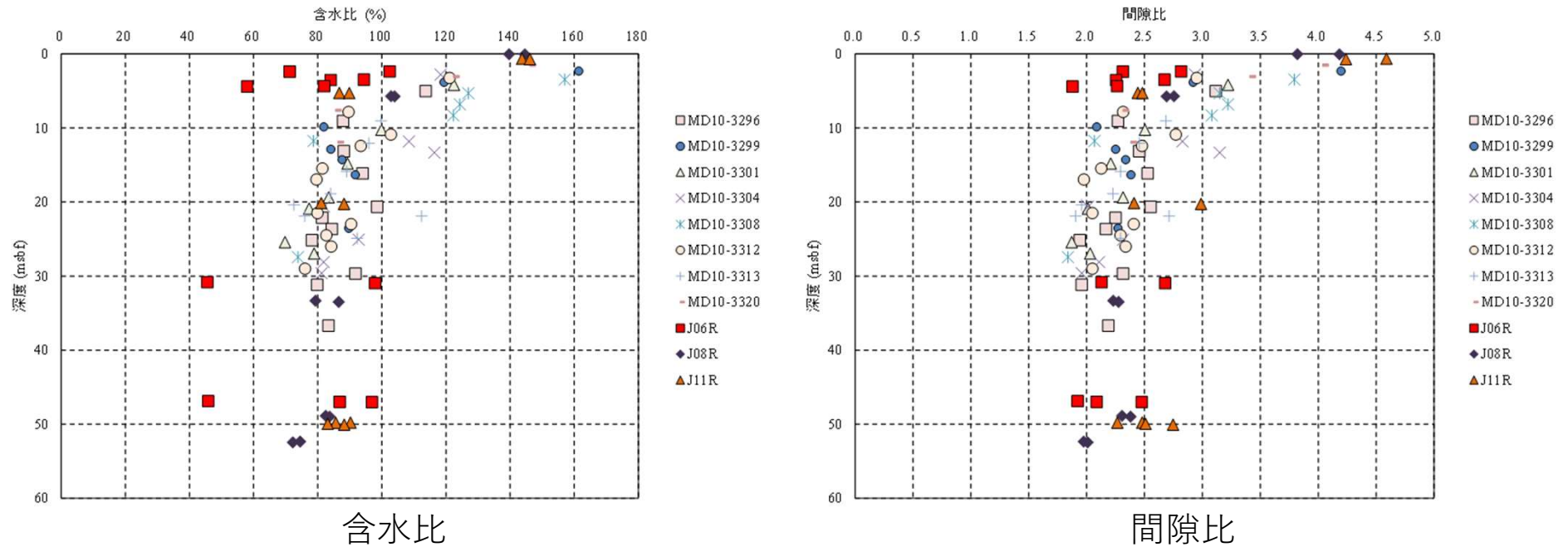


- 炭酸塩ノジュールとグラベル胚胎層の炭酸塩濃度（細粒土）を比べると、J06サイトではノジュール層よりグラベル層の濃度が高い傾向（今後測定例を増やす必要有り）。
- 検層記録との比較から、J06サイトでは高比抵抗、高p波速度の層には、メタンハイドレートのみならず炭酸塩鉱物が含まれる。

引用文献

LWD検層記録：R. Matsumoto, M. Tanahashi, Y. Kakuwa, G. Snyder, S. Ohkawa, H. Tomaru, and S. Morita, Recovery of Thick Deposits of Massive Gas Hydrates from Gas Chimney Structures, Eastern Margin of Japan Sea: Japan Sea Shallow Gas Hydrate Project, 1-6, Fire in the Ice, NETL, 17 (1), 2017. 柱状図：角和善隆，松本良，浅層掘削コアリングによる「ガスチムニー構造」内のメタンハイドレートの賦存状況と集積度，表層メタンハイドレート・フォーラム（講演要旨），明治大学，2016.6.28.

コア試料の物性（含水比と間隙比の深度分布）

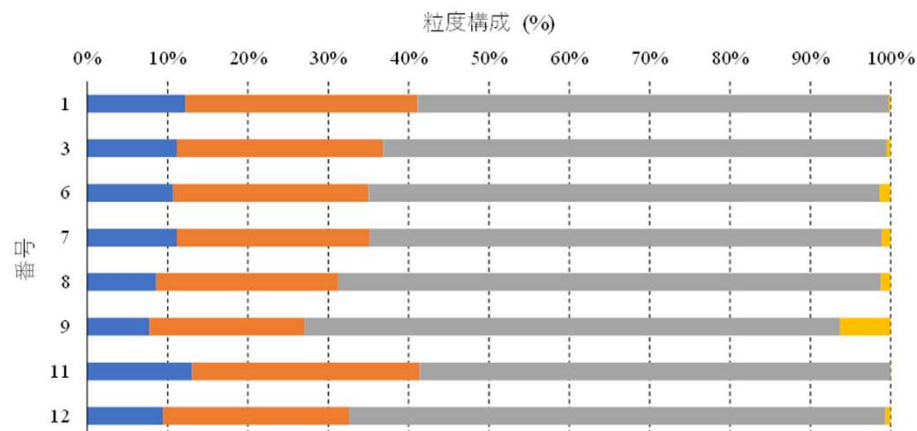


J06R, J08R及びJ11Rコア試料の実測結果とともに、上越沖海域における報告例を合わせて示す。測定試料は、シリンジ（5mL）を用いてサンプリング。間隙比の算出には、J13Rコア試料の土粒子密度を使用。

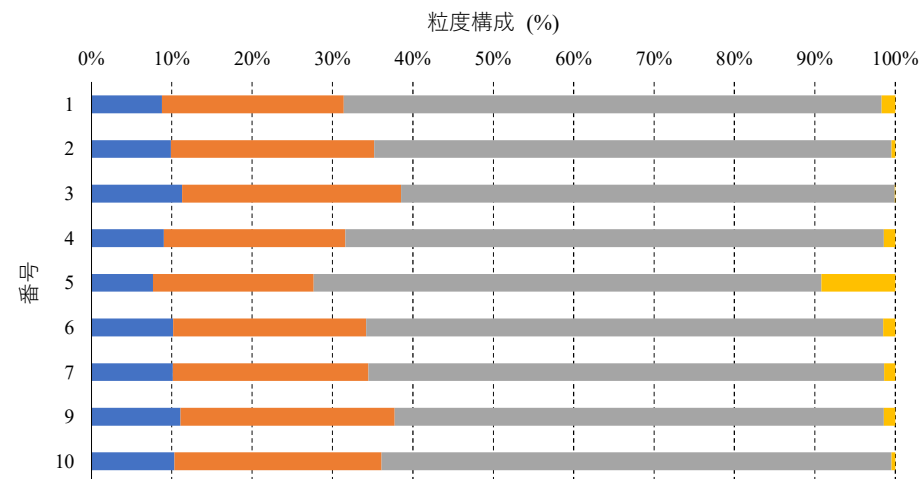
引用文献：S. Goto, M. Yamano, S. Morita, T. Kanamatsu, A. Hachikubo, S. Kataoka, M. Tanahashi, and R. Matsumoto, Physical and thermal properties of mud-dominant sediment from the Joetsu Basin in the eastern margin of the Japan Sea, Mar. Geophys. 2017, Res., DOI 10.1007/s11001-017-9302-y.

コア試料の物性（粒度構成と土粒子密度）

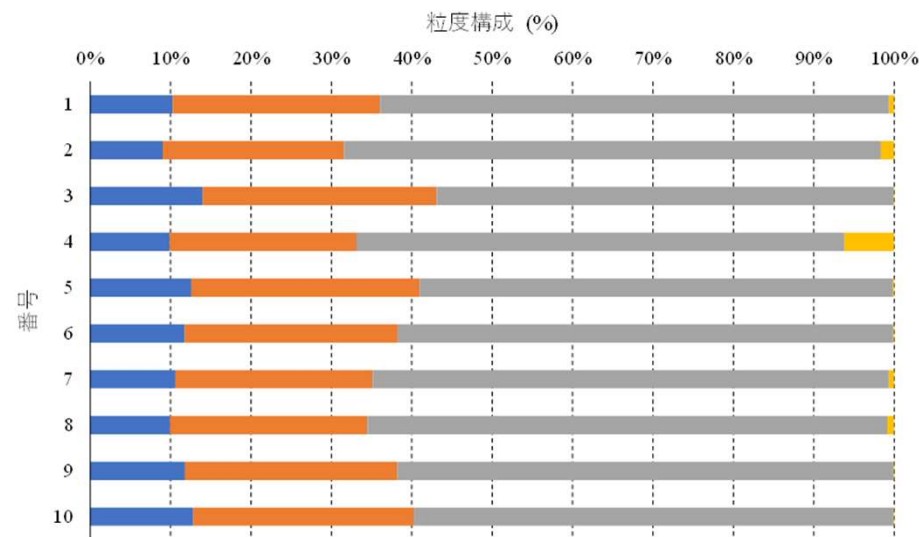
■ < 0.002mm ■ < 0.005mm ■ 0.005 - 0.075mm ■ 0.075mm <



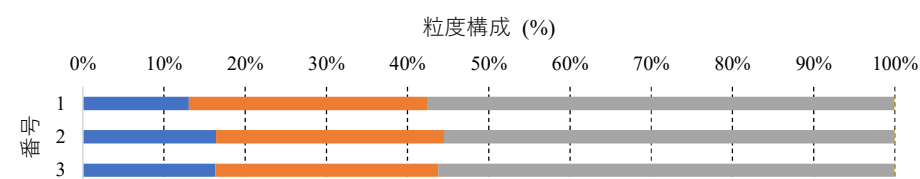
J06R (12深度 (2.36~47.00 mbsf) の測定結果)



J08R (10深度 (0.04~52.43 mbsf) の測定結果)



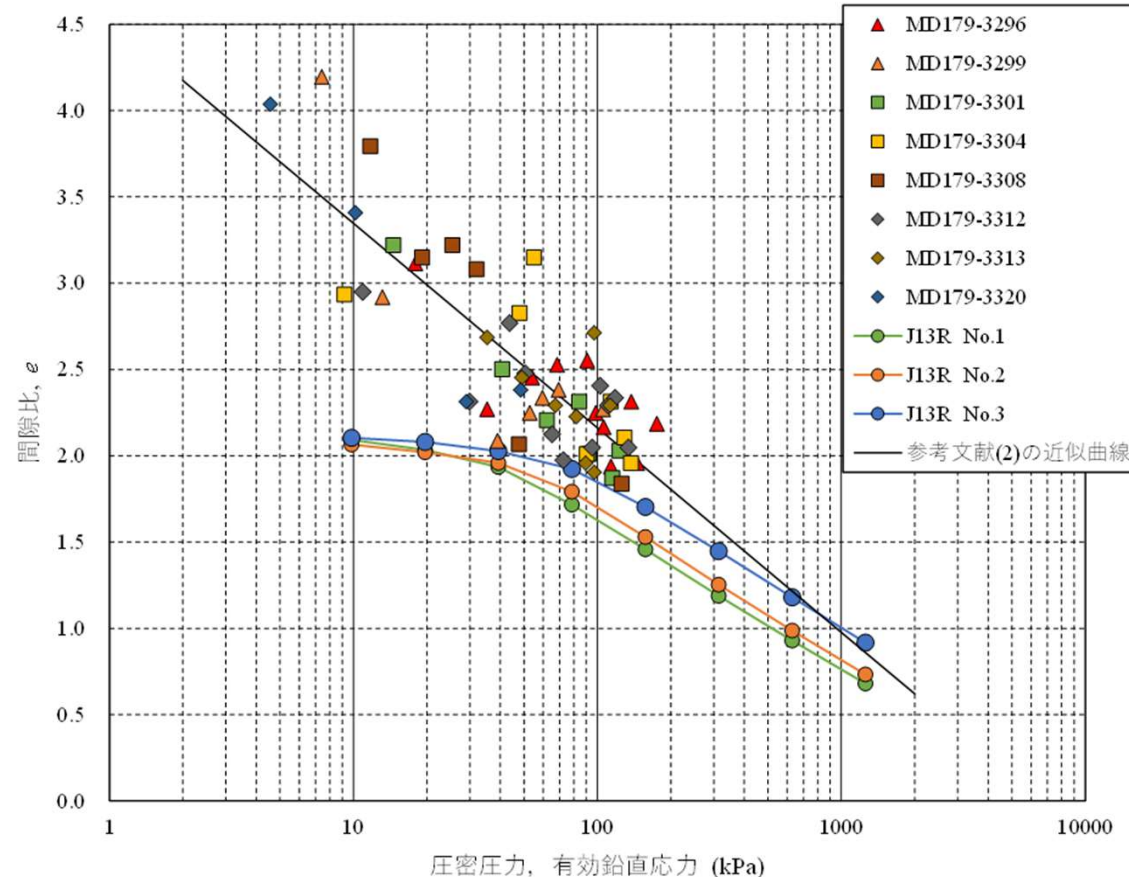
J11R (10深度 (0.65~50.06 mbsf) の測定結果)



J13R (3深度 (2.26, 3.03及び48.87 mbsf) の測定結果)

土粒子密度
 練返し試料の段階載荷による圧密試験を実施した
 J13Rコアの土粒子密度は、2.668 (No.1) , 2.669
 (No.2) 及び2.740 g/cm³ (No.3) .
 他のコア試料については、シリンジ (5mL) によるサ
 ンプリングのため、土粒子密度は実測せず。

J13Rコアの圧密試験結果（練返し試料の段階載荷）



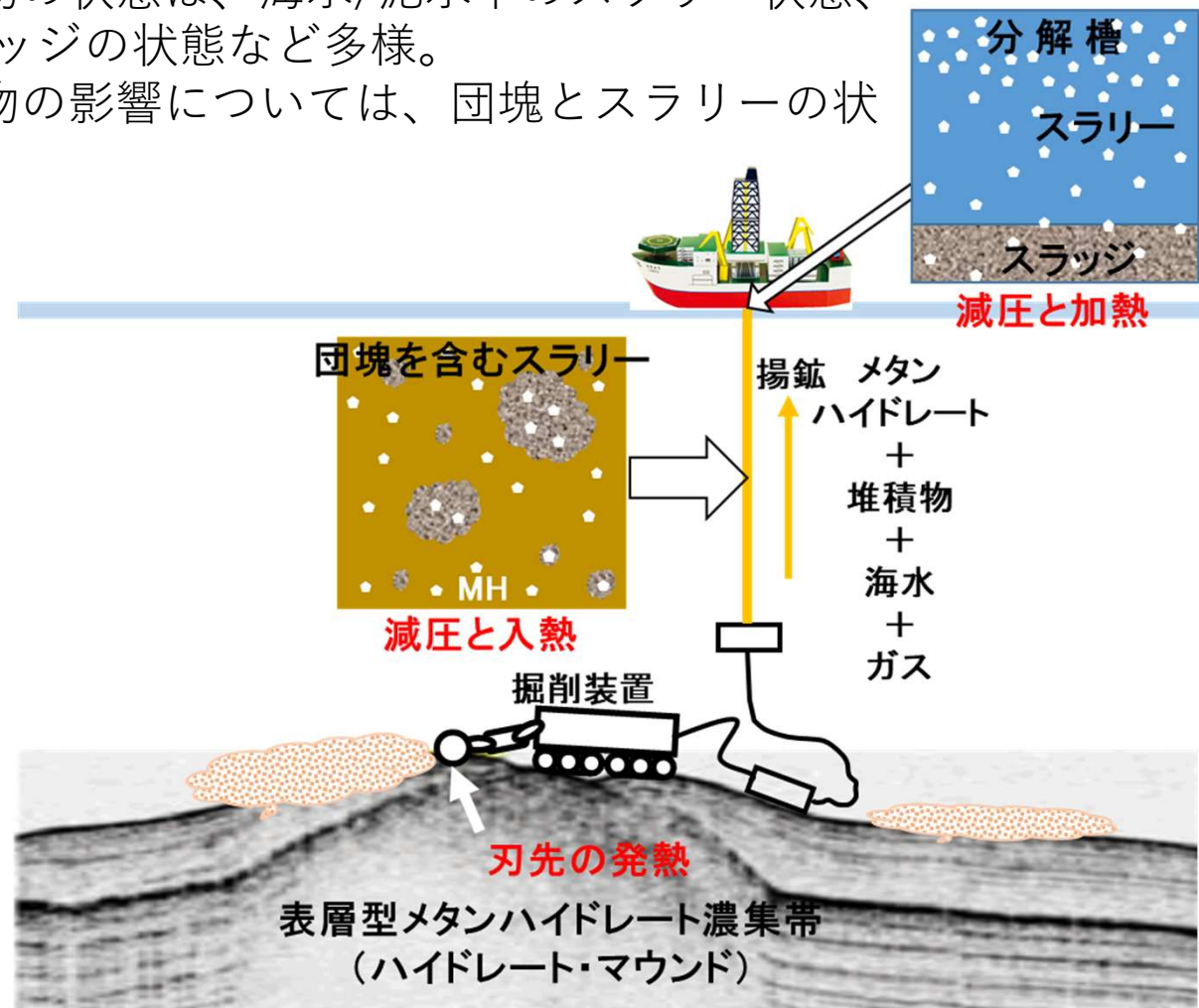
圧密試験により得られた e -log p 曲線

引用文献から算出した有効鉛直応力と間隙比の関係を合わせてプロットした（深度30mの有効鉛直応力は約140kPa）。圧密試験結果の圧縮性は、引用文献より算出した結果（直線）より小さい。また、引用文献の間隙比は4.0から2.0に分布しており、原位置の間隙比と同等な再構成供試体を作成するのは困難。従って、深度50m以浅の地盤の力学特性を検討するには、不攪乱供試体を用いるか、模擬供試体の作成が必要。

引用文献：S. Goto, M. Yamano, S. Morita, T. Kanamatsu, A. Hachikubo, S. Kataoka, M. Tanahashi, and R. Matsumoto, Physical and thermal properties of mud-dominant sediment from the Joetsu Basin in the eastern margin of the Japan Sea, Mar. Geophys. 2017, Res., DOI 10.1007/s11001-017-9302-y.

表層型メタンハイドレート（MH）分解条件の検討

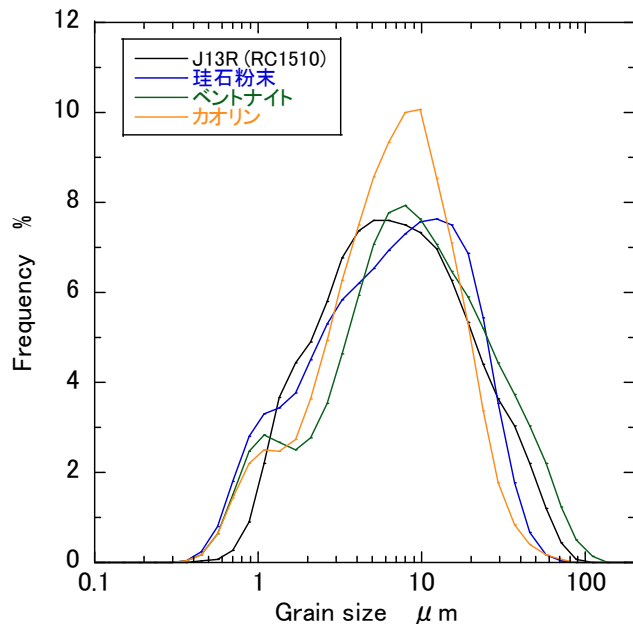
- MHの分解は、メタンガスを生産する分解槽のみならず、掘削による摩擦・発熱、揚鉋に伴う減圧と入熱などによっても発生。
- これら分解時のMHと堆積物の状態は、海水/泥水中のスラリー状態、堆積物との団塊状態、スラッジの状態など多様。
- MH分解条件に対する堆積物の影響については、団塊とスラリーの状態に大別して検討。



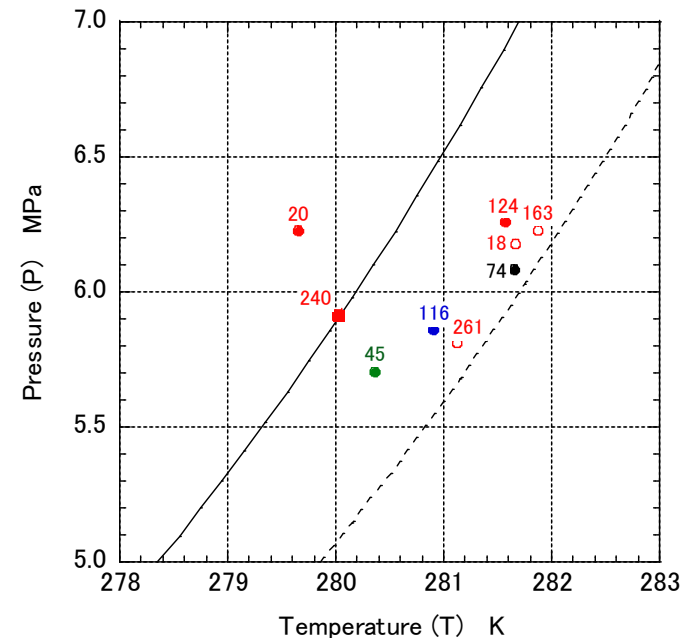
表層型MHの生産において想定されるMHの分解（詳細は生産方法により異なる）

表層型メタンハイドレート（MH）分解条件

- スラリー及び団塊の状態を想定して、MH分解条件に対する堆積物の影響を評価。
- マグネット駆動攪拌機付き圧力容器内（容積150cm³）をプログラム温度制御可能な恒温槽内に設置。固相濃度／含水比を調整したスラリーまたは団塊の堆積物試料にMHを生成させた後に、温度変化率一定で昇温させることにより、MH分解条件を決定。
- 実験試料として、J13R（RC1510）コア試料の他に、市販の珪石粉末、カオリン、MHの生成平衡条件に影響を与えることが明らかとなっているベントナイトを使用。



実験試料の粒径分布（J13Rコア以外は市販試料）



MH分解条件の測定結果と解離圧曲線の比較（数値は含水比）

- 海水かつ団塊状堆積物の状態では分解温度の高温側への遷移が見られるが、蒸留水の場合には認められない。今後、さらにデータを取得して検討予定。

貯留層特性・MH分解特性の検討 まとめ

- 令和2年度は、新型コロナウイルス感染症拡大のため、当初想定した新たに採取されるコア試料に代えて、平成27年度掘削調査において、上越沖海鷹海脚北東部で採取され産業技術総合研究所にて冷蔵保管されたコア試料を借用（J06R、J08R、J11R及びJ13R）。
- カルシメータにより細粒堆積物に含まれる炭酸塩鉱物含有量を測定したところ、06Rコア試料の含有量が他のサイトに比べて顕著に大きい。他のサイトの含有量は、同程度であり、いずれも小さい。
- 十分な試料量が得られたJ13Rコア試料に関して、遠心分離した間隙水の塩分は、表層部と海底面下約48mのいずれの深度においても、標準的な海水より濃い。また、細粒堆積物の鉱物組成を粉末法X線回折で分析したところ、両深度のコア試料とも、MH分解条件に影響するスメクタイトを含む。
- 表層型MH回収におけるMH分解状況を想定して、分解条件に対する間隙水と細粒堆積物の影響を検討。高压容器を用いてスラリーまたは団塊状試料にMHを生成させた後に、MHの分解条件を実測したところ、海水かつ団塊状態の堆積物の場合には、海水のMH解離圧曲線より高温側へ遷移。ただし、蒸留水の場合には、この高温側への遷移は認められず。
- 地盤の圧密特性や力学特性に影響を与える土の物理特性を把握するため、異なる深度において含水比、間隙比、粒度分布、液性限界、塑性限界、塑性指数、活性度、圧密特性等を測定。粒度特性は、深度に関わらず、細粒分含有率がほぼ100%、粘土含有率（ $5\mu\text{m}$ 以下）が約40%（粒度特性の変化は小さい）。
- 塑性指数は5mbfsf以浅、約50mbfsfともに55前後。これは同様な細粒分含有率の沿岸域の海成粘土と比較するとほぼ同様な値。活性度が大きいことが特徴であり、スメクタイトの影響と推察。
- 圧密特性に関して、5mbfsf以浅と約50mbfsfの異なる深度の練返し試料を用いて、段階載荷圧密試験を実施。圧密特性は、深度に関わらずほぼ同じ。
- 今回調査したJ13R（RC1510）コア試料の物性と圧密特性は、炭酸塩鉱物含有量が少なく、MH胚胎地点の例と解釈するより、基準地点（reference site）の特徴を反映している可能性。今後、炭酸塩鉱物含有量が多い典型的なMH胚胎地点の不攪乱試料を用いた検討などが必要。