海洋科学技術センター試験研究報告 JAMSTECR 27 (March. 1992)

深海における CO₂ ハイドレイトの形成と液体 CO₂ と 海水の密度の逆転:「しんかい 6500」による実験的研究

本多 牧生^{*1} 橋本 惇^{*1} 仲 二郎^{*1} 田中 武男^{*1} 堀田 宏^{*1}

1989 年沖縄トラフの伊是名海穴において,液体 CO₂ の湧出及び CO₂ ハイドレ イトの形成の状況が「しんかい 2000」により発見された。このような現象の発見 は世界で初めてであり,噴出 CO₂ の地球科学的意義の解明が重要視されている。 一方,近年の地球環境問題において,人類起源 CO₂ の深海貯溜が提案されており, 深海における CO₂ の挙動が注目されている。このような背景の中で当センターで は、「深海における炭素循環過程の研究」を開始した。この研究は海底からの炭素 フラックスと表層からのフラックスを定量化して,深海における炭素循環過程を明 らかにするものである。

この研究の予備的研究として、「しんかい 6500」の潜航時にドライアイスを深海 へ持ち込み、状態変化の観察を試みた。その結果、水深 500m付近で CO₂ ハイド レイトの形成を、水深 2500m以深で液体 CO₂ と海水の密度逆転現象を観察するこ とに成功した。

キーワード:液体 CO2の湧出, CO2ハイドレイト, 密度の逆転

CO₂ Hydrate Formation and Inversion of Density between Liq. CO₂

and H₂O in Deep Sea

: Experimental Study using Submersible "SINKAI 6500"

Makio HONDA^{*2} Jun HASHIMOTO^{*2} Jiro NAKA^{*2} Takeo TANAKA^{*2} Hiroshi HOTTA^{*2}

1

Venting of CO₂-rich fluid and formation of hydrate were found in 1989 in the mid-Okinawa Trough backarc basin by JAMSTEC manned submersible "SINKAI 2000". This was the first discovery in the world and great importance is attached

* 1 深海研究部

* 2 Deep Sea Research Department

from the geochemical point of view to such deep sea phenomena.

On the other hand, the global environmental problem is the current topic worldw ide and the deposit of anthropogenic CO₂ in the deep sea is suggested as one of countermeasures. Therefore, the behavior of CO₂ in the deep sea is also the focus of attention.

Under this situation, JAMSTEC started the study of the carbon cycle in the deep sea. This study clarified the comprehensive carbon cycle in the deep sea, quantifies the carbon flex from the sea floor, from shallow depth to the deep sea.

As a preliminary study, an experimental study, namely the observation of the change of dry ice in the deep sea, was carried out in 1990 using "SHINKAI 6500". As a result, CO₂ hydrate formation and the inversion of density could observed in situ.

Key word : Venting of CO₂-rich fluid, CO₂ hydrate, Inversion of density liq. CO₂ and sea water

1 はじめに

地球温暖化が国際的に問題となっており,今後 の地球環境の変遷を予測することが急務である現 在,二酸化炭素等の温暖化ガスの地球規模での循 環過程について詳細に把握することが必要となっ ている。その中で海洋が,地球上の二酸化炭素 (炭素)循環をどのように制御し,地球環境にど のような役割を果たしているのかを明らかにする ことが重要と考えられており,JGOFS 等の国際 共同研究が実施されている。 6月には同じく沖縄トラフの南奄西海丘(706m) においても CO₂ 噴出が発見された(写真 1 b)。 従って,深海底から噴出される炭素を中心とする 物質の定性・定量及び噴出された物質の,地球化 学的意義について把握することが,新しい研究領 域となってきている⁴⁾。

一方,近年になり地球温暖化対策の一手段とし て二酸化炭素の深海貯溜が検討されてきてい る^{5) 6)}。これは二酸化炭素が深海底という高圧環 境下では,

この海洋の中で深海底は,海洋内を物理的・生物的に循環する炭素を含む物質の除去の場として 捉えられてきた。しかし近年の潜水調査船による 熱水・冷水噴出の発見は,深海底が物質の供給の 場でもあるという新しい知見を与えた。

1989年6月,本邦近海の沖縄トラフの熱水活 動域である伊是名海穴(水深1333m)において, 液体二酸化炭素の噴出現象及び二酸化炭素-水包 接化合物(CO₂ハイドレイト)の形成状況が, 当センターの「しんかい2000」の潜航調査時に 発見された¹⁾(写真1a)。これは二酸化炭素の深 海での状態としては従来知られていなかったもの であり,掘削探査・音波探査により発見されつつ あるメタン-水包接化合物(CH₄ハイドレイ ト)²⁾³⁾とともに,深海及び海底下における揮発 性成分の新しい存在状態を示した。さらに1991年

- CO2ハイドレイトを形成する
- ・ 液体二酸化炭素の密度が海水より高くなる
- CO₂が拡散するとC₃CO₃と反応し中和化 する⁷⁾

等の特性をもっため,深海底に安定して滞留する のではないかという考えに基づくものである。電 力会社や関係研究機関では陸上の高圧実験装置内 で CO₂ ハイドレイトの生成実験を行い,その生 成条件や安定度について調査を進めている⁸⁾。し かし,実際の深海海洋環境での CO₂ ハイドレイ トの安定度や,周辺海洋環境に与える影響につい てはF Sが行われている程度で⁹⁾充分な検討はま だ行われていないため,実深海域の二酸化炭素-水系の特性についての実証的研究が望まれている。

このような背景の中で、当センターでは「しんかい 2000」、「しんかい 6500」等を利用した深海

JAMSTECR 27 (1992)



- a. 伊是名海穴(水深 1333m: 1989 年 6 月 13 日)
- a. Izena Hole

(Water depth 1333m : 13 Jun. 1989)



b. 南奄西海穴(水深706m:1991年6月4日)

b. Minami Ensei Knoll
 (Water depth 706m : 4 Jun. 1991)





における炭素循環過程の研究を計画している。こ れは噴出二酸化炭素の深海での溶解・拡散状況, 噴出孔周辺海域での CO₂ ハイドレイトの形成過 程・三次元分布状況について把握する調査研究と, 潜水調査船を海の実験室に見立てて深海における 二酸化炭素-水系の物理化学的特性について明ら

図1 深海における炭素循環過程の研究 Fig. 1 Study of carbon cycle in deep sea かにする実験的研究を行い、表層からの炭素フラッ クスの評価を加え、深海域における炭素収支につ いて解明する研究である(図1)。

1990年10月,この実験的研究の予備実験とし て,「しんかい6500」の潜航時,ドライアイスを 透明容器に入れ深海に運搬し,その状態の変化を 観察した。本報告は,この予備実験における観察 の記録と,物理化学的特性から推測した各水深で の二酸化炭素-水系の状態について考察したもの である。

2 実験方法

実験は1990年10月13日,金華山沖での深海 微生物試料採集のための「しんかい6500」潜航 時(Dive No. 30)に行った。

直径 110mm, 厚さ 5mm, 長さ 500mmのアク リル製標本ビン(以下アクリル容器) に約 3kg のドライアイス (1kg×3) を入れ, 開口部を5mm メッシュの網で覆った。

実験用アクリル容器は開口部を下にして垂直に なるように「しんかい 6500」のサンプルバスケッ ト上に固定,「しんかい 6500」のビデオカメラ で水深に伴うドライアイスの状態変化について観 察し,観察画像を収録した。持ち帰ったビデオ画 像を再生し,必要な部分はビデオプリンターで出 力しながら各水深における二酸化炭素-水系の状 態について考察した。

3 潜航海域の水温・塩分及び密度

「しんかい 6500」潜航地点での水温・塩分は, 支援母船「よこすか」に搭載されている STDV により測定した。図2に水温・塩分及びこれらか ら計算された海水密度の鉛直分布を示す。ただし, 塩分の値は何らかの原因でバラツキが多く, さら に 34.0より大きな値を記録していない。水深 1000m 以深の海水で塩分濃度が 34.0 以下というものは 考えにくいので,塩分・密度の値は正確なもので はないと考えられる。従って後の考察では,海水 の密度は適当な条件を与え計算した。



図2 実験海域の水温・塩分・密度

4

Fig. 2 Water temperature, salinity, and density in the experimental study

4 潜航経過と観察結果

9:07:27 着水から約10分経過, ドライアイス の 3固体はひとかたまりになり, すでにかなり 体積が減少している (写真 2)。

9:09:27 潜航開始, ドライアイスは昇華(固体→気体)し気体二酸化炭素(炭酸ガス)が容器 外へ激しく逃げだしている。

9:11:25 (水深 103m)「しんかい 6500」は約 50m/min.で深海へ向かっている,ドライアイス は融解(固体→液体)し,液体二酸化炭素が一旦 形成されるが周囲の温度(水温)が高いため,た だちに炭酸ガスとなっている,そのため液体二酸 化炭素はまだ確認できない,この時点では容器内 の圧力が水圧より高く,二酸化炭素は容器外へ勢 いよく逃げだしている(写真3)。また容器内の 上部は白く曇っている,これは容器内に残存して いた空気中の水蒸気が壁面で結露したものであろ う。

9:12:43(水深171m) アクリル容器内に透明 な固体のパイプが形成されており(ドライアイス を覆っていた氷と推察される),その内部で二酸 化炭素が激しく昇華,あるいは融解している(写 真4,図3),また水圧が容器内の圧力より高く なり海水が容器内へ侵入している,発生した液体・ 気体二酸化炭素は容器外へは逃げ出していない。 9:13:13(水深193m) この時点で二酸化炭素 推察された,また海水部分に存在している固体か ら形成された液体二酸化炭素は泡状になって境界 面に浮上するが,上部の液体二酸化炭素とは混じ り合わず境界面で停止していた(写真8),停止 後しばらくすると白く濁るように見えた。

9:20:47(水深 570m) 海水より密度が大きく なった固体(液体二酸化炭素+ドライアイスもし くはハイドレイト,一部氷?)が落下する,落下 した固体は網の部分で分解し,泡状の二酸化炭素 が容器外へ逃げ出していく様子が観察された。

9:26:55(水深868m) 容器内には、少量の固 体(液体二酸化炭素-海水境界面)が存在してい る(写真9),固体をよくみると白い部分と透明 な部分に分かれており, 白い部分の回りを透明な 部分が覆っているように見える、また容器上部が 白い輪状に曇っており、気体と液体の境界面があ るように見える、ただし、この時点の圧力(約 90atm)は二酸化炭素の臨界圧(72.9atm)を超 えており二酸化炭素が気体として存在しないはず である、従って気体が存在するとすればこの圧力・ 水温では液化しない窒素等と考えられる、しかし 最初から容器内に存在していたならばかなり圧縮 されているはずであり、写真に見られるほどの体 積になるとは考えにくい、またこの曇った部分は 水深 2700m を過ぎても同じ位置に存在していた, 従ってこの曇り部分は容器内に最初から存在して

は、3相存在していると思われる、液体の中央部 に境界面のようなものが見られ始めた。これは液 体二酸化炭素と海水の境界面と考えられる。 9:15:06(水深 292m) すでに発泡は見られず, ドライアイスが溶解し液体二酸化炭素が発生して いる,また容器内には"マカロニ状"の形態を呈 した固体が形成されている(写真5,図4)。 9:17:05(水深 389m) 容器内にはマカロニ状 及びシャーベット状の固体・気体(白く曇った部 分)及び液体(液体二酸化炭素と海水)の3相が 存在している(写真6),この時点では液体二酸 化炭素と海水の境界はかなり明瞭になった。 9:19:19(水深 507m) 液体二酸化炭素-海水 の境界面に皺の入ったオブラート状の膜が形成さ れているのを確認した(写真7,図5),この時 点の二酸化炭素と水系の物理化学的状態から考え ると(図6)これがCO2 ハイドレイトであると

いた水蒸気が氷結したものか,あるいはハイドレ イトの結晶が容器内壁に付着したものではないか と推察される。

9:31:53(水深1104m) 状態の際立った変化 は見られないが上部の曇ったような白い輪がかな り薄くなった(写真10)。

9:42:43(水深1618m) 状態の変化なし,液 体二酸化炭素-海水境界面のハイドレイトが存在 していることを確認。

9:51:14(水深2013m) 水深2000mを超えた が状態の変化なし。

9:57:53 (水深 2319m)

最後に残った固体がほぼ透明となり落下。 10:03:15(水深2569m) 液体二酸化炭素-海 水の境界面が大きく揺らぎ始め,液体二酸化炭素 の一部が"水あめ状"にちぎれ落下しだした,落 下した液体二酸化炭素は底部の網上で分解し,泡 状になり容器外に分散した,図7から液体二酸化 炭素と海水の比重の逆転がおこり始めたと考えら れる。

10:13:06(水深 2713m) 液体二酸化炭素の一 部が再び落下(写真 11, 図 8)。

10:14:02(水深 3073m) 液体二酸化炭素の落 下がこの深度から比較的激しくなり(写真 12), 容器内の液体二酸化炭素の量はかなり減少してい る,ただし水深 2569m で最初に落下した状態に 比べると液体二酸化炭素の粘性が高くなったよう に見える。 10:35:06(水深 4058m) 液体二酸化炭素の一 部が落下。

10:51:58(水深4824m) 液体二酸化炭素の落 下はみられないが,容器内にはまだ境界面が見ら れる,海水の方が液体二酸化炭素より軽いはずな のに層の逆転が見られなくなった。

10:56:47(水深 5039m) 境界面がさらに存在。 10:59:43(水深 5168m) 境界面はまだ存在し ているが境界面は安定して液体二酸化炭素の落下 は見られない,観察終了。



写真2	水深	6m :	ドライ	アイ	スの体積減少
Photo 2	Water	depth	6m		



写真3	水深 103m: 炭酸ガスの発生
Photo 3	Watwr depth 103m

Reduction of dry ice



- 写真 4 水深 171m:氷パイプ内での昇華・ 融解
- Photo 4 Water depth 171m Sublimation and melting of dry ice

Sublimation of dry ice



写真5 水深292m:マカロニ状固体の形成 Photo5 Water depth 292m Fromation of "Macaroni-like" solid substances



写真 6 水深 389m:液体二酸化炭素の安定 Photo 6 Water depth 389m stable situation of liq. CO₂



- 写真7 水深 495m:二酸化炭素-海水境界 面の CO₂ ハイドレイトの形成
- Photo 7 Water depth 495m Formation of CO₂ hydrates at the boundary surface between liq. CO₂ and sea water





- 写真 8 水深 560m:泡状液体二酸化炭素の 発生
- Photo 8 Water depth 560m Bubbles of liq. CO2

写真 9 水深 868m:ドライアイス, CO2ハイドレイト共存固体の浮遊 Photo 9 Water depth 868m Floation of coexsistance of dry ice

JAMSTECR 27 (1992)



写真 10 水深 1104m : ドライアイス, CO₂ハイドレイト共存固体の浮遊 Photo 10 Water depth 1104m Floation of coexsistance of dry ice

8



- 写真11 水深2713m:液体二酸化炭素の落下 (密度の逆転)
- Photo 11 Water depth 2713m Drop of liq. CO₂ (Inversion of density between liq. CO₂ and sea water)





写真 12 水深 3073m:液体二酸化炭素の落下 (密度の逆転) Photo 12 Water depth 3073m Drop of liq. CO₂ (Inversion of density between liq. CO₂ and sea water)



- 図3 氷のパイプ内でのドライアイスの昇華・ 融解(水深171m)
- Fig. 3 Sublimation and melt of dry ice in the ice pipe (Water depth : 171m)





図4 マカロニ状固体の形成(水深292m) Fig.4 Formation of "Macaroni-like" solid (Water depth: 292m)



液体CO2 Liq.CO2 Sea water 海水

- 図5 二酸化炭素-海水境界面の CO₂ ハイド レイトの形成(水深 495m)
- Fig. 5 Formatiom of CO₂ hydrate at the boundary layer between liq. CO₂ and sea water (Water depth : 495m)



- 図8 液体二酸化炭素の落下(密度の逆転) (水深 3073m)
- Fig. 8 Drop of liq. CO₂ (Inversion of density) (Water depth : 3073m)



図6 二酸化炭素-水系の相状態と水温鉛直分布

Fig. 6 Phase diagram for CO₂, stability diagram CO₂ hydrate and temperature prfile of the water column that was followed by submersible during her descend



密度 DENSITY(g/cm³)

5 考 察

5.1 CO² ハイドレイトの形成

 CO_2 ハイドレイトとは,正確には CO_2 クラス レイトハイドレイトと呼ばれる。これは,適当な 温度・圧力下で水分子が形成する包接格子の中に 二酸化炭素分子が入り込んだクラスレイト構造を もつ水和物で,氷状あるいは湿った雪のような様 相を呈する固体である。 CO_2 ハイドレイトの場 合,結合する比率は理想的には $CO_2 \cdot 5-3/4 H_2O$ (8 $CO_2 \cdot 46 H_2O$)とされている^{1011/12)}。

メタン (CH₄), エタン (C₂H₆), 硫化水素 (H₂S) を始め様々な気体がガスハイドレイトを 形成することが知られている。この中でメタンハ イドレイトは,海底油田地帯や永久凍土層に天然 に存在することが掘削探査や音響探査¹³⁾により確 認されてきた。また,これらの物理化学的特性に ついても実験室における高圧実験により把握され ている。

図9は、図6の100atm以下の領域をさらに詳細に描いた二酸化炭素-水系の相状態図である。 同図には今回の潜航地点における水温及び二酸化 炭素の相状態について合わせ示している。ただし この図は、二酸化炭素と純粋な水系の相状態を示 しており、海水の場合は塩分の存在によりガスハ イドレイトがある温度下で、より高圧側で形成さ れることが報告されている¹²⁰。この図を基に、今 CO² ハイドレイトが形成されてもすぐに分解す るため,主に氷が形成され,二酸化炭素の大部分 は昇華し炭酸ガスとなり容器外へ逃散する。氷は 海水と接触しているドライアイス下部だけでなく, 水分を多く含む容器内残存空気と接触しているド ライアイス表面すべてで形成されていると考えら れる。これが水深 171m で観察された透明な氷の パイプの基盤になったと考えられる。

5.1.2 水深 50m

(圧力:6atm,水温:約24℃,

状態(b) 図9,10)

この圧力においてドライアイスの安定領域は, -55 ℃以下となる。-55 ℃以上になるとドライ アイスはもはや昇華することはなく融解し液体二 酸化炭素が形成される。しかし液体二酸化炭素の 安定領域はわずかなため(-55 ℃~-52 ℃),液 体二酸化炭素は迅速に沸騰し炭酸ガスになる。-方, CO₂ ハイドレイトの安定領域は拡大し,上 限は-15 ℃程度となる。それ以上の温度領域で は CO₂ ハイドレイトが分解して氷が形成される。

5.1.3 水深 100m

(圧力:11atm,水温:約23℃,

状態(c)図9,10)

液体二酸化炭素の安定領域が拡大し, -37 ℃程 度まで安定となる。しかし, ビデオ記録の観察か らはあいかわらず炭酸ガスの発生が活発であり,

回のドライアイス実験での特徴的な相状態になる 水深におけるアクリル容器内の二酸化炭素-水系 の状態について考察する。

5.1.1 水深0m

(圧力:1atm,水深:約25℃)
 海中に持ち込んだドライアイスの温度は約-80℃
 である。一方,表面海水の水温は約25℃である。
 従ってアクリル容器内には,-8~25℃の温度勾
 配が形成されていることになる。

図9の一点鎖線(a)及び図10の状態(a)が,この時の各温度における二酸化炭素-水の存在状態を示している。これらの図から,理論的にはドライアイスの表面近くで温度が-52℃以下の領域ではCO2ハイドレイトが形成される。ただし実際には、この領域は海水温度が比較的高いため限定されており、すぐに-52℃以上に温められると考えられる。従って、ドライアイスの表面では

液体二酸化炭素の存在は確認出来ない。この環境 下では氷が形成されない。従って、約0 ℃以下の 温度で二酸化炭素と海水が適当な条件で接触した 領域では CO₂ ハイドレイトが形成される。理論 的には既に形成された氷も、適当な条件になれば 次第に CO₂ ハイドレイトになっていくとされて いる。

5.1.4 水深 300m

(圧力: 31atm,水温:約10℃,

状態(d)図9,10)

海水温度は約10℃まで低下している。この環 境下では、適当な条件で二酸化炭素と接触した海 水のかなりの部分がCO₂ハイドレイトを形成す る。観察では水深292mでマカロニ状の固体が形 成されているのを確認している。これはドライア イスが溶けて小さくなったものとも考えられるが、 沖縄トラフ伊是名海穴において採取された噴出二

JAMSTECR 27 (1992)

酸化炭素を「しんかい 2000」の浮上中に観察した時,同形態の固体が形成されている¹¹ことから,液体二酸化炭素を CO² ハイドレイトが覆ったものと考えられる。この時点で炭酸ガスの発生は容器内の液体部ではみられず,形成された液体二酸化炭素が安定して存在するようになったといえる。

5.1.5 水深 500m

(圧力:51atm,水温:約10℃,

状態(e) 図 9, 10)

図9,図10から、この水深の海水温度及び圧 力はCO2ハイドレイトの安定領域である。従っ て二酸化炭素と海水の接触面ではCO2ハイドレ イトは形成される。このことから、水深495m以 深で観察されるようになった液体二酸化炭素-海 水境界面のオブラート状の膜はCO2ハイドレイ トの一形態であることがわかる。

海水に没している固体から時おり液体二酸化炭素の液泡が発生し浮上するが、境界面で停止させられ境界面上部の液体二酸化炭素と容易には混合しない。この液胞は、停止後白く濁るが、これは液体二酸化炭素が CO₂ ハイドレイトにより覆われたためと考えられる。

容器内に存在している固体は,氷・ドライアイ ス・CO₂ハイドレイトが混在しているものと考 えられる。その一部は境界面に浮かんでいる。こ の時点での液体二酸化炭素の密度は温度0℃と考 体二酸化炭素を覆ったような構造をした固体であ ることが推察される。

5.1.6 水深 1000m

(圧力:101atm,水温:約3℃,

状態(e) 図9,10))

CO² ハイドレイトは安定して存在している。 二酸化炭素と海水の接触面が限定されており、か つ容器下部が開いているので海水が液体 CO² に 対して飽和状態にならないため、膜の様な CO² ハイドレイトしか形成されていない。しかし、か りにこの深度で容器を密閉し、容器内の液体二酸 化炭素と水を混合すると、陸上実験などで確認さ れているようにシャーベット状の CO² ハイドレ イトが形成されることが予想される。

境界面に浮かぶ固体は白い部分と透明な部分で 構成されており、組成の異なる2成分が混在して いると考えられる。白い部分がドライアイス、 透明な部分が CO₂ ハイドレイトと推察される。 この固体は水深 2319m では、ほぼ透明となり落 下したが、この時点では固体が完全な CO₂ ハイ ドレイトになり、密度が海水より高くなって落下 したと考えられる。

5.2 液体二酸化炭素と海水の密度の逆転

図7は、液体二酸化炭素と海水の圧力に伴う密度の変化を示したものである¹²⁰。温度が0℃, 10℃,塩分は0℃の時35.0,10℃の時34.0とし

えると約0.95 (g/cm³),海水の密度は水温10℃, 塩分34.5で約1.03 (g/cm³)である。従って境 界面に浮かぶ固体はこの中間の密度を持つものと いうことになる。ただし,氷の密度は latm,0℃ で約0.92 (g/cm³), ドライアイスの密度は latm, -78℃で約1.5 (g/cm³), CO₂ ハイドレイトの 密度は,結晶構造状態〔単位固体:12A cubic, 構成分子:二酸化炭素8個(分子量44):水46個 (分子量 18)¹⁰⁾ 〕から推測して約 1.13 (g/cm³) である。これらの固体の密度が 50atm 程度の圧 力では変化しないと考えると、単体の氷ならば液 体二酸化炭素より軽くなるため容器内上部に移動 するはずである。また前述したようにこの時点で は氷は安定な相ではない。一方、単体のドライア イスやCO2ハイドレイトならば海水より重くな り海水中を落下していくはずである。従ってこの 固体は、ドライアイスや CO2 ハイドレイトが液

た海水密度について示している。この図から海水 の密度は圧力依存性が小さく、1atm(海洋表層 に相当)と450atm(水深4500mに相当)におけ る密度差は0.02(g/cm³)程度である(1.03~ 1.05(g/cm³)。

一方,液体二酸化炭素の密度は,圧力・水温に 比較的大きく依存する。0°Cでは炭酸ガスは約 35atmで液体二酸化炭素となり,60atm(水深 600m相当)で密度が0.95(g/cm³),450atm (水深 4500m相当)では1.09(g/cm³)に増加す る。10°Cでは炭酸ガスは約 40atmで液体二酸化 炭素となり,密度は125atm(水深 1250m相当) で0.95(g/cm³),450atm(水深 4500m相当) で約 1.06(g/cm³)となる。従って温度が 0°C 近くの液体二酸化炭素と海水は,圧力が低い時は 海水の方が液体二酸化炭素より重いが,圧力が約 260atm(水深 2600 m相当)で密度が等しくなり, それ以上の圧力(水深)になると液体二酸化炭素の密度が海水の密度より高くなる。

2569m で液体二酸化炭素が落下し始めたのは 密度が海水とほぼ等しくなるとともに, CO₂ ハ イドレイトが液体二酸化炭素の表面に形成された 分より重くなったためと考えられる。潜水調査船 がこの水深より深く潜航していくにつれて, 液体 二酸化炭素の落下がしばしば起こり, 水深 3000m 付近で最も活発になった。

しかし液体二酸化炭素の落下は,密度が完全に 逆転しているにも関わらず非常に緩慢であった。 さらに容器内に液体二酸化炭素が残存しているに もかかわらず,4058mを最後に液体二酸化炭素 の落下は見られなくなった。最初の予想では,容 器内の液体二酸化炭素は全て容器外へ逃散してし まうと考えていたが,水深 5000m に達しても容 器内の上部に液体二酸化炭素は残存したままであっ た。これは

- 液体二酸化炭素と海水の密度差が、0.03~
 0.04 (g/cm³) 程度であるため、何らかの形で両者を撹拌してやらないと移動しない
- 境界面の CO₂ ハイドレイトが交換を妨げ ている
- 海水に二酸化炭素が溶解し、図7の海水より容器内の海水の密度が高くなっている図11は、大隅(1991)¹⁵⁾ ほかによる陸上実験により求められた海水中 CO2 濃度と密度の関係図であり、密度が CO2 濃度に比例し高くなっているのを表している。

等が推察されるが,詳細については今回の観察結 果からは明らかにすることができなかった。



図9 100atm 以下の二酸化炭素-水系の相状態図

Fig. 9 Phase diagram for CO2, stability diagram of CO2 hydrate below 100atm



図10 各水深における CO₂-H₂O 系状態模式図 Fig. 10 Staes of CO₂-H₂O system at each depth



6 結 論

なくなった。

深海における二酸化炭素の挙動について調査す ることを目的に、その予備実験として「しんかい 6500」潜航時にドライアイスをアクリル容器に入 れ、容器内の二酸化炭素-水系の状態変化につい て観察した。

その結果,水深 500m 以深で海水と液体二酸化 炭素の境界面にオブラートのような膜状の CO₂ ハイドレイトが形成されることを確認した。また 500m 以浅でもドライアイスによる実験系の冷却 により,沖縄トラフ観測で見られたような,液体 二酸化炭素を CO₂ ハイドレイトが覆ったものと 考えられるマカロニ状の固体の形成も観察された。 水深 2600m付近からは液体二酸化炭素の落下 が観察され,液体二酸化炭素と海水の密度が逆転 する様子を確認した。しかし,液体二酸化炭素と 海水の密度逆転に伴う流体移動は緩慢であり, 4000m 以深では液体二酸化炭素の落下は見られ 今回の予備実験は海中にドライアイスを持ち込 んだため、様々な相状態を観察することができた 反面、最初の予備実験としては広い範囲の温度勾 配が形成されていたため複雑な実験系であった。 ドライアイスを用いた同様の実験を行う場合は、 容器内の温度分布の測定が必要不可欠であると考 えられる。

また,実験終了後アクリルパイプの液体 CO₂ と 接していた内壁部表面がただれたようになってい た。これは液体 CO₂ がアクリルパイプ内壁を腐 食したためと考えられるので,今後の実験では, 透明容器の材質を他の物にかえる必要がある。

今後は,潜水調査船で運搬したより精密な実験 装置を用いた二酸化炭素-水系に関する実験的研 究を行っていくとともに,沖縄トラフ伊是名海穴 を中心に深海から噴出している二酸化炭素の溶解・ 拡散・CO₂ ハイドレイトの形成及び周辺海洋環

JAMSTECR 27 (1992)

境への影響について,物理学・化学・生物学的手 法を用いて,深海における二酸化炭素の挙動解明 に関する調査研究を行っていく予定である。

7 謝 辞

今回のドライアイス実験のビデオ記録を行って 下さった運航部潜航チームの船長井田正比古氏, 船長補佐小倉訓氏,観測者田代省三氏及び実験系 の状態変化についてビデオ記録を見ながら議論し て下さった理化学研究所竹松信博士,電力中央研 究所大隅多加志博士並びに北海道大学工学部応用 物理学科博士課程3年内田努氏に謝意を表します。

参考文献

- 1)酒井均・山野誠・田中武男・蒲生俊敬・金 銀珠・石橋純一郎・下島公紀・松本剛・大森保・ 柳沢文孝・堤眞:「しんかい 2000」による伊是 名海穴熱水系の地球化学的研究-第413回及び 第415回潜航報告及び第424回潜航で採取した 二酸化炭素液泡と包接化合物について、海洋科 学技術センター試験研究報告、JAMSTEC DEEP SEA RES., No. 6, pp. 69-81, (1990)
- 2) J. M. Brooks, M. C. Kennicutt II, R. R. Pay,
 T. J. McDonald, R. Sassen : Thermogenic gas hydrates in the Gulf of Mexico, Science,
 vol. 225, pp. 409-411, (1984)
- 3) K. A. Kvenvolden, T. J. McDonald : Gas hydrates of the Middle America Trench-deep sea drilling project leg 84, , pp. 667-682, (1983)

- 7)大隅多加志: CO² の地球化学的循環と海洋 への注入技術,燃料境界誌,第70巻,第3号, pp.225-229,(1991)
- 8)大隅多加志・仲敷憲和:常温・高圧における 液体 CO2・水系の実験的研究,日本地球化,
 学会年会講演要旨集 1990, pp. 140-141, (1990)
- 9) Yoshiyuki Nozaki : Feasibility of dumping fossil fuel CO₂ into the deep ocean, (submitted to Nature)
- 10) S. L. Miller : The nature and occurrence of clathrate hydrates, Natural gases in marine sediments, I. R. Kaplan, Ed., (Plenum, New York), pp. 151-177, (1974)
- 11) J. H. Hand, D. L. Katz, V. K. Verma : Review of gas hydrates with implication for ocean sedi-ments, Natural gases in marinesediments, I. R. Kaplan, Ed., (Plenum, New York), pp. 179-194, (1974)
- 12) B. Hitchon : Occurence of natural gas hydrates in sedimentary basins, Natural gas es in marine sediments, I. R. Kaplan, Ed., (Plenum, New York), pp. 195-225, (1974)
- 13) L. D. Hampton, A. L. Anderson : Acoustic and gas in sediments : applied research laboratories (ARL) experience, Natural gases in marine sediments, I.R. Kaplan, Ed., (Plenum,
- 4) 酒井均:海洋底の熱水過程-特集によせて, 地球化学,第22巻,第1号,pp.55-56,(1988)
- 5) M. Steinberg : Recovery, disposal, and reuse of CO₂ for atmospheric control, Environmental progress, vol. 4, No. 2, pp. 69-77, (1985)
- 6)野崎健・加藤健・田中忠良・恩田和夫:地球 温暖化ガスとCO₂と海洋,電子技術総合,研 究所彙報,第54巻,第6号,pp.22-65,(1990)

- New York), pp. 249-273, (1974)
- 14) G. C. Kennedy, W. T. Holser : Pressure-volume-temperature and phase relations of water and carbon dioxide, Handbook of Physical Constants, The Geological Society of America Memoir, Ed., pp. 371-383, (1966)
 15) 大隅多加志・仲敷憲和・下島公紀・平間賢一: CO₂-H₂O系の密度測定と CO₂ の海洋注入技術, 日本化学会第 62 回秋季年会, pp. (1991)

(原稿受理:1991年12月26日)