

## 「しんかい 6500」による CO<sub>2</sub> hydrate 実験

本多 牧生 (海洋研究開発機構 JAMSTEC)

2017年の暮れ、北海道大学の内田努さんからメールをいただいた。内田さんとのやりとりは21世紀になって初めて、もしかしたら25年ぶりぐらいだったかもしれない。内容は二酸化炭素ハイドレート (CO<sub>2</sub> hydrate) 研究について寄稿して欲しいとの依頼であった。筆者は25年以上、CO<sub>2</sub> hydrate 研究については何も行ってこなかったのが最初はお断りした。しかし1990年に実施した潜水調査船「しんかい 6500」でのCO<sub>2</sub> hydrate 実験についての思い出を書いて欲しい、CO<sub>2</sub> hydrate 研究の黎明期の出来事をエッセイ風に気楽に書いて欲しい、とのことであったのでお引き受けすることにした。そして今回、20年ぶりぐらいに自分の書いた報告書<sup>1)</sup>に目を通した。報告書<sup>2)</sup>には1991年12月に開催された「CO<sub>2</sub>と海洋とのかかわりに関する国際ワークショップ」での集合写真が挟まっていた(文書の最後に掲載)。共著者、そして当時お世話になった方々(多くの方は現役引退、鬼籍に入られた方も数名)の名前・顔に懐かしさを感じた。いろいろ意見交換・議論させていただいた内田さんは当時まだ博士課程3年生だったことも思い出した。本寄稿ではCO<sub>2</sub> hydrate 実験に至った経緯やその後を、当時の筆者の個人的状況・環境を中心に記述させていただく。

1986年、海にロマンを感じ、海に関わる仕事がしたいということでJAMSTEC(当時は海洋科学技術センター)に入所した。北海道大学水産学部分析化学講座出身、修士課程修了まで海洋化学を専攻し、海の持つ地球環境制御能力(地球温暖化ガスであるCO<sub>2</sub>吸収能力)について研究(勉強)していた自分であった。しかしJAMSTECでの配属先は、海洋工学、海洋土木の技術・知識が必要とされる「海域開発研究部」。そこでは波力発電、人工島、波浪集中人工海底の研究開発(開発研究)に携わることになった。しかし筆者は化学出身。パソコンと言えどワープロ程度。プログラムに必要なベーシック言語もフォートラン言語もまったくわからない(C言語って何?)。流体力学も不勉強、統計解析などさっぱりであった(スペクトル解析?フーリエ解析?)。当然、

即戦力にはならず、研究もできず。結果、「首から上はいらない」ような仕事ばかりさせられた。それでも、入所して数年後、赤土やオニヒトデによりダメージを受けている沖縄サンゴ礁保全の開発研究が開始されることになり、少し労働意欲が湧いてきた。当時、環境科学の分野では「サンゴ礁は大気中で増加するCO<sub>2</sub>のシンク(吸収域)なのか?ソース(放出域)なのか?」というホットな議論があった。ようやく自分の知識と経験が活かせる研究開発ができると思ったからである。しかし「サンゴ礁は自然の防波堤」というエンジニアリング的なプロジェクトであったため、自分の提案はことごとく否定・却下された。沖縄へのお出張メンバーからもはずれることが多くなった。さすがに不貞腐れた。転職を考え、密かに就活するものの「夢のある、良い職場にお勤めじゃないですか」と体良く断られ続けた。そんな悶々としていた1991年、念願叶ってJAMSTECで理学研究を行っている花形部署「深海研究部」に配置換えとなった。真意は定かでないが、当時の同部は地質学・生物学・地球物理学研究者が中心であったので、海洋化学・地球化学に精通している、と“思いつき背伸びして”猛アピールした成果であった。

その少し前(1989年)、沖縄トラフ伊是名海穴における「しんかい 2000」の潜航調査時に水深約1300mの海底から液体CO<sub>2</sub>の噴出とCO<sub>2</sub>-水包接化合物(CO<sub>2</sub>-水クラスレート)の形成が観測された<sup>3)</sup>。“思いつき背伸びして”海洋化学・地球化学が得意であると猛アピール中であった筆者に当然質問が殺到した。「高圧環境下でのCO<sub>2</sub>の物理化学特性は?」「液体CO<sub>2</sub>の海底堆積物中炭酸カルシウムへの影響は?底棲生物への影響は?」。必死に“コソ勉強し、理論武装した。また大学時代から交流があった(お世話になった)電力中央研究所の大隅多加志さんや下島公紀さん(現東京海洋大学)がCO<sub>2</sub>の深海貯留の研究開発を行っておられたので密かに教を乞うた。その結果、上面だけは専門家のようなことが言えるまでになり、大学時代に勉強した大気から侵入し深海へ輸送されたCO<sub>2</sub>の研究を組み合わせ

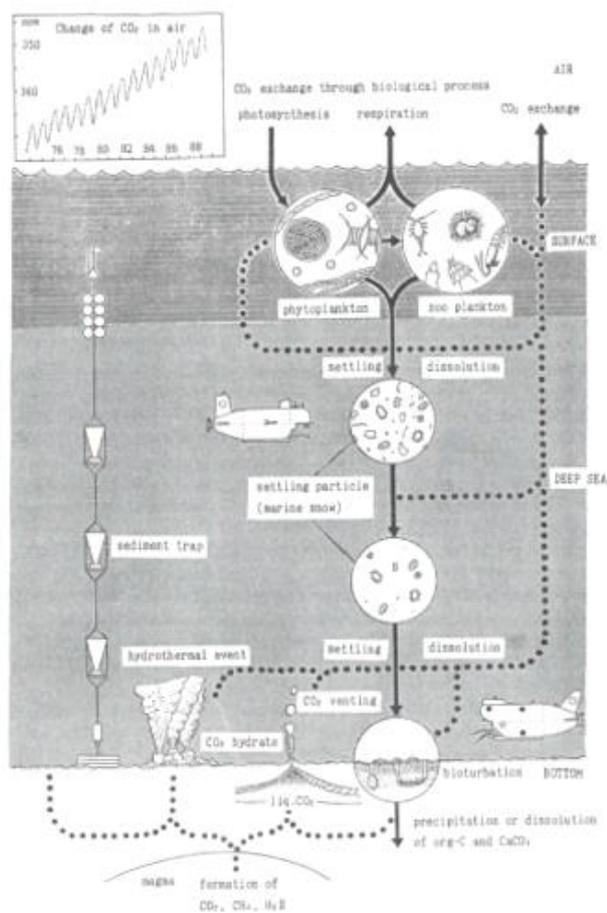


Fig. 1 プロジェクト「深海における炭素循環過程の研究」概念図 (本多他 1992<sup>1)</sup> の図 1)

た「深海における炭素循環過程の研究」というプロジェクト (Fig.1) を所内で提案した。これも「深海研究部」への配置換えを後押しした (ような気がする)。

当時、大気中で増加する CO<sub>2</sub> による地球温暖化が世界的な問題になり、人間活動により排出される CO<sub>2</sub> の行方が定量的に説明できないという「ミッシングシンク」が話題となっていた。一方では、「ジオエンジニアリング」という考えも始まり、人為的に太陽光放射を制御したり (太陽放射管理)、CO<sub>2</sub> を吸収したり隔離したり (二酸化炭素除去)、という技術開発も提案され始めた。「CO<sub>2</sub> の深海貯留・隔離」もその一つであった。同研究開発のためには高圧環境下での CO<sub>2</sub> の物理化学特性の変化、動態把握が必須であった。大学や民間企業では陸上に高圧実験施設を作りその研究開発を実施していた。それに対して JAMSTEC の潜水調査船では“天然の高圧実験施設”である深海へのアクセスが可能であった。ただし JAMSTEC で“世間の議論の多かった”「CO<sub>2</sub> の深海

貯留・隔離」の研究開発を行うことは困難であった。しかし、その昔、世の中で「放射性廃棄物の海溝投棄」が検討されていた時、JAMSTEC は海溝に投棄された廃棄物入ドラム缶の音響探査技術の開発という観点で同研究開発に携わった経験があった。よって深海における CO<sub>2</sub> の物理化学特性・挙動の基礎研究ということであれば CO<sub>2</sub> hydrate 研究に関わることは可能であるとの結論に至った。そこで潜水調査船を用いて同研究が行えないか JAMSTEC 内部関係者で議論を行った。その結果、まずは「しんかい 6500」の潜航調査時に、CO<sub>2</sub> の固体相であるドライアイスが深海へ持ち込みその状態変化を観察することとなった。

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」潜航調査時に行われた。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 のドライアイスを入れ、開口部を 5mm メッシュの網で覆った。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た。潜航者は「しんかい 6500」チームのパイロット 3 名。筆者としては同実験の提案者の一人として乗船したかったが、部署も違うし、本業でもないためその願いは叶わなかった。よって筆者は持ち帰られたビデオ画像から、まるで現場で見てきたかのように、一連の変化を報告・解析したのであった。以下は観察・解析記録の一部である。写真、解説図を含む詳細は本多他 (1992)<sup>1)</sup>、Honda et al. (1995)<sup>2)</sup> を参考にされたい。

- (1) 水深 0m (圧力 : 1 atm, 水温 : 約 25°C)  
潜航開始直後、海水と接したドライアイスは昇華し、気体 CO<sub>2</sub> がアクリル容器開口部から激しく逃散していた。
- (2) 水深 50m (圧力 : 6 atm, 水温 : 約 24°C)  
ビデオ画像からは明確ではなかったが「各温度・圧力下での CO<sub>2</sub>-水系の相状態図」 (以下、「相状態図」) から、ドライアイスが融解し液体 CO<sub>2</sub> が形成され始めたようであった。
- (3) 水深 300m (圧力 : 31 atm, 水温 : 約 10°C)  
アクリル容器からの気体 CO<sub>2</sub> の噴出はなくなり、液体 CO<sub>2</sub> が安定して存在するようになった。CO<sub>2</sub>-海水境界面では“マカロニ状”の固体が形成され始めた。「相状態図」から表面に CO<sub>2</sub> hydrate が形成されていると思われた。

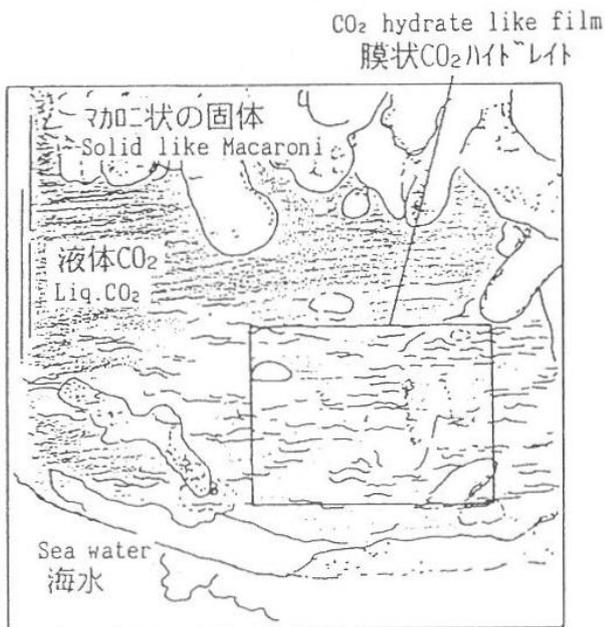


Fig. 2 CO<sub>2</sub>-海水境界面の CO<sub>2</sub> hydrate の形成(水深 495m) (本多他 1992<sup>1)</sup> の図 5))

- (4) 水深 500m (圧力 : 51 atm, 水温 : 約 10°C)  
 アクリル容器内の液体 CO<sub>2</sub> と海水境界面に“オブラート状の”膜が観察されるようになった (Fig.2)。現場水温、圧力からこれも CO<sub>2</sub> hydrate の一形態であることが窺われた。また海水に没しているドライアイスから時折液体 CO<sub>2</sub> の液泡が浮上するが、hydrate の存在を窺わせた。境界面で停止、その表面は白く濁っており CO<sub>2</sub> hydrate の存在を窺わせた。
- (5) 水深 1000m (圧力 : 101 atm, 水温 : 約 3°C)  
 アクリル内には安定して液体 CO<sub>2</sub> (上部) と海水 (下部) の境界面 (CO<sub>2</sub> hydrate 膜) が存在していた。CO<sub>2</sub> hydrate “膜”が”層”に発達しないのは液体 CO<sub>2</sub> と接する海水が未飽和であったためと考えられた。仮にアクリル容器を密閉し攪拌することができればシャーベット状の CO<sub>2</sub> hydrate を容器内で形成することができたと考えられる。
- (6) 水深 2500m (圧力 : 251 atm, 水温 : 約 2°C)  
 アクリル容器上部に存在していた液体 CO<sub>2</sub> が“水飴”のように伸びて、容器下部開口部へ落下を開始した (Fig. 3)。ここまでの水温、塩分では海水の密度が液体 CO<sub>2</sub> の密度より大きかったが、ここにきて密度の逆転が起きたのであった。この密度逆転の水温、塩分はほぼ理論値どおりであった。その後深度が増すにつれ液体 CO<sub>2</sub> がどんどん落下し、アクリル容器外へ逃散していった。そして水深 4000m を過ぎると、状

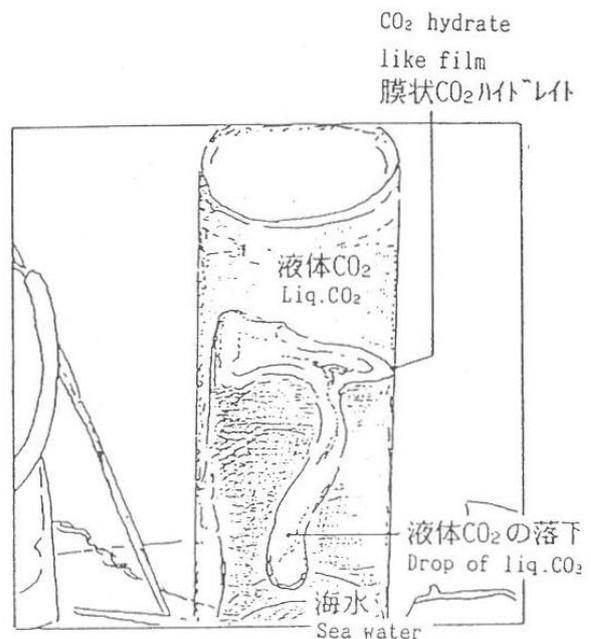


Fig. 3 液体 CO<sub>2</sub> の落下(密度の逆転)(水深 3073m) (本多他 1992<sup>1)</sup> の図 8))

態変化はほとんど見られなくなった。

子供の「いたずら実験」のような、非常に単純な実験系であった。しかし CO<sub>2</sub> hydrate の形成と、液体 CO<sub>2</sub> と海水の密度の逆転を観察することに見事に成功した。この実験記録と「しんかい 2000」による海底からの液体 CO<sub>2</sub> 噴出と CO<sub>2</sub> hydrate 形成の観察記録をまとめた編集ビデオは好評で、その後多くの場所・集会で披露することとなった。何の実績もなかった筆者の報告書も多くの方に引用していただいた。まさにブレイクした“一発芸人”状態であった。またこの実験的研究のおかげで「CO<sub>2</sub> の深海貯留」検討委員会メンバーであり、大学時代にお世話になった海洋化学・地球化学の先生方 (例えば故半田暢彦名大名誉教授、故野崎義行東大名誉教授) とも再会でき、その後の筆者の JAMSTEC での研究活動をいろいろご支援していただくこととなった。まさに“CO<sub>2</sub> hydrate 様様”であった。これに気を良くして、より巧妙な実験系を用いた CO<sub>2</sub> hydrate 実験を試みようとした。超低温のドライアイスでは CO<sub>2</sub>-水間の温度変化状況がわからないので、液体 CO<sub>2</sub> をボンベに封入し深海へ持ち込む、アクリル容器では液体 CO<sub>2</sub> により表面が腐食するのか白濁変質するので圧力制御されたガラス容器を使用する、等を工夫しそれなりにお金をかけた実験系を試行錯誤しながら試作した。しかしどれも作業性そして安全性に問題があり実現しなかった。結局うまく行ったのは、後にも先にも上記の「ドライアイスいたずら実

験」のみであった。さらに夢であった潜水調査船への乗船は、十数回もチャンスがあったにもかかわらず、荒天や機材トラブルのためことごとくキャンセル、これまでの生涯で筆者が潜航できたのは「しんかい 2000」による“0.5”回だけであった（電気系統故障のため水深 500m で潜航中止、海底を見ることもなく帰船）。

その後 1992 年～1994 年の 2 年間、米国のウッズホール海洋研究所に駐在員兼在外研究員として滞在する幸運にめぐまれ、大学時代に実施していた海洋の持つ CO<sub>2</sub> 吸収能力の研究を再開することとなった。その間に JAMSTEC にも地球環境問題の研究開発を行う海洋化学・地球化学のグループが誕生し、同分野を専門とする研究者も多数入所してきた。そのため帰国後は、所内外の研究仲間とともに同研究に邁進することとなった。筆者は米国滞在中に開始したセジメントトラップという道具を用いた「沈降粒子（マリンスノー）による海洋の炭素循環研究」をテーマに研究をおこなうことができ、2001 年には北海道大学から博士号（地球環境科学）を取得することもできた。そして現在も 1 年に 1-2 ヶ月海洋調査船に乗船し、CO<sub>2</sub> による地球温暖化問題・海洋酸性化問題に関する観測研究を続けている。

どこの世界でも“たられば”話は禁物だが、前述のとおり、「もしより巧妙な実験系を用いた CO<sub>2</sub> hydrate 実験が成功していたら」、「もし潜水調査船に乗船できていたら」、「もし海外留学していなければ」、今でも CO<sub>2</sub> hydrate 研究に携わっていたかもしれない。そういった意味では CO<sub>2</sub> hydrate 研究には縁がなかったと言える。しかし CO<sub>2</sub> hydrate 研究に少しでも関わったおかげで、エネルギー資源もし

くは地球温暖化物質として現在注目されているメタンハイドレート研究、および現在事業化されつつある CCS（Carbon dioxide Capture and Storage）研究についても多少の“土地勘”を持つことができていた。また非常勤講師をしている日本大学生物資源科学部の授業でジオエンジニアリングを紹介する機会があり、学生に本実験ビデオを見せたら非常に興味深げに鑑賞してくれた。そういった点で CO<sub>2</sub> hydrate 実験は自分の研究人生に大いに役立っている。

以上、私情を挟んだ、いささか“おちゃらけた”回顧録になってしまったことをお許し願いたい。最後に「ガスハイドレート研究会」の 17 年間にわたる 50 回開催、誠におめでとうございます。今後の同研究会の益々のご発展を祈念いたします。今回、懐かしい過去を回顧する機会を与えていただいた北海道大学 内田努さんに心より謝意を表します。

#### 【引用文献】

- 1) 本多牧生; 橋本惇; 仲二郎; 田中武男: 深海における CO<sub>2</sub> ハイドレートの形成と液体 CO<sub>2</sub> と海水の密度の逆転: 「しんかい 6500」による実験的研究. *海洋科学技術センター試験研究報告*, **27**, 1-17 (1992).
- 2) Honda, M.; Hashimoto, J.; Naka, J.; Hotta, H.: in “Direct Disposal of Carbon Dioxide”, Handa, N.; Ohsumi, T. eds., 35-43, TERRAPUB (1995).
- 3) 酒井均; 山野誠; 田中武男; 蒲生俊敬; 金銀洙; 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*, **6**, 69-81 (1990).

