

## 熊野海盆泥火山噴出堆積物中のメタンハイドレートと生物地球化学過程 Biogeochemical processes in gas hydrate-bearing mud volcano sediments from the Kumanonobasins, Japan

井尻 暁<sup>1\*</sup>, 土岐 知弘<sup>2</sup>, 山口 保彦<sup>3</sup>, 川口 慎介<sup>1</sup>, 服部 祥平<sup>4</sup>, 諸野 祐樹<sup>1</sup>, 寺田 武志<sup>6</sup>, 吉田 尚弘<sup>4</sup>, 角 皆 潤<sup>7</sup>, 中村 光一<sup>5</sup>, 高井 研<sup>1</sup>, 芦 寿一郎<sup>3</sup>, 稲垣 史生<sup>1</sup>  
IJIRI, Akira<sup>1\*</sup>, TOKI, Tomohiro<sup>2</sup>, YAMAGUCHI, Yasuhiko T.<sup>3</sup>, KAWAGUCCI, Shinsuke<sup>1</sup>, HATTORI, Shohei<sup>4</sup>, MORONO, Yuki<sup>1</sup>, Takeshi Terada<sup>6</sup>, YOSHIDA, Naohiro<sup>4</sup>, TSUNOGAI, Urumu<sup>7</sup>, NAKAMURA, Ko-ichi<sup>5</sup>, TAKAI, Ken<sup>1</sup>, ASHI, Juichiro<sup>3</sup>, INAGAKI, Fumio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>JAMSTEC, <sup>2</sup> 琉球大, <sup>3</sup> 東大大気海洋研, <sup>4</sup> 東工大, <sup>5</sup> 株式会社マリン・ワーク・ジャパン, <sup>6</sup> 北大, <sup>7</sup> 産総研

<sup>1</sup>JAMSTEC, <sup>2</sup>Ryukyuu Univ., <sup>3</sup>AORI, <sup>4</sup>TITECH, <sup>5</sup>Marine Works Japan, <sup>6</sup>Hokkaido Univ., <sup>7</sup>AIST

海底泥火山は海底下深部の堆積物がダイアピルとして上昇し海底に噴出した地形である。2009年、地球深部探査船「ちきゅう」の訓練航海期間中に、紀伊半島沖熊野海盆の海底泥火山で掘削された堆積物コア試料（掘削深度 20mbsf）からメタンハイドレートが回収された。本研究ではこれまで熊野海盆泥火山で行ってきた生物地球化学的研究の概要について報告する。

堆積物から抽出した間隙流体の塩化物イオン濃度は海水に比べて低く（海水に比べて平均 23%）、塩化物イオン濃度が低いほど流体の酸素同位体比は重く（<sup>18</sup>O に富み）水素同位体比は軽くなる（D が少ない）傾向を示し、リチウム濃度が高かった（ $\approx 200 \mu\text{M}$ ）。このことは海盆堆積物よりも深い付加体堆積物中（約 4000 m）（ $>150^\circ\text{C}$ ）での粘土鉱物の脱水反応で放出された水が混合していることを示す。一方、メタンハイドレートを融解させて得られたハイドレート水は、酸素同位体比は周囲の堆積物から得られた間隙流体に比べて約 3% 重く、水素同位体比は約 20% 重かった。この値はこれまでに報告されているハイドレート生成時の水とハイドレート水との同位体分別とほぼ同じであり、このことはメタンハイドレートが深部から供給されたのではなく現場で生成したことを示す。間隙流体中の溶存無機炭酸（DIC）の炭素同位体比（ $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ）はコアの深度とともに重くなり（<sup>13</sup>C に富み）、3 mbsf で +40% であった。この重い炭素同位体比は、微生物による DIC の還元により選択的に <sup>12</sup>C が使われたことによると考えられる。メタン/エタン濃度比は 100:1000 であり熱分解起源メタンに微生物起源のメタンが混合していることを示唆する。メタンの水素同位体比（ $\delta^2\text{H}$ ）と、DIC とメタンの炭素同位体比の差（ $76 \pm 3\text{‰}$ ）は、メタンの大部分が微生物による水素酸化型（二酸化炭素還元型）メタン生成代謝によって生成されたことを示唆する。酢酸の炭素同位体比は、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  に同調してコアの深度とともに高くなった。DIC と酢酸の炭素同位体比の大きな差（ $54 \pm 7\text{‰}$ ）は、還元的アセチル CoA 経路を経て DIC から酢酸が生成されるホモ型酢酸生成の寄与が大きいことを示唆する。<sup>14</sup>C トレーサーによる活性測定の結果、水素酸化型メタン生成活性（ $0.6\text{--}128 \text{ pmol/cm}^3/\text{day}$ ）、ホモ型酢酸生成活性（ $14\text{--}34,900 \text{ pmol/cm}^3/\text{day}$ ）はともに高い値を示した。一方酢酸開裂型メタン生成活性は、 $0.1 \text{ pmol/cm}^3/\text{day}$  以下と低かった。一般の海底堆積物中では、ホモ型酢酸生成はメタン生成と水素について競合関係にあり、メタン生成によって水素濃度が低く抑えられるとホモ型酢酸生成は抑制される傾向にある。しかし、泥火山堆積物中の水素濃度は通常の堆積物中の水素濃度（数 nM 以下）よりも 2 桁以上高く、ホモ型酢酸生成にとってエネルギー的に好ましい条件を満たしていた。以上の結果は、泥火山頂部堆積物内はホモ型酢酸生成が優勢であり、水素酸化型メタン生成場が深部に独立して存在する可能性を示唆している。泥火山の流体の起源が付加体堆積物中であることを考慮すると、高濃度の水素は断層で生成した可能性が高い。

キーワード: 泥火山, メタンハイドレート, 深部起源流体, ホモ酢酸生成, メタン生成, 二酸化炭素還元

Keywords: Mud volcano, Methane hydrate, Deep origin fluid, homo-acetogenesis, methanogenesis, CO<sub>2</sub> reduction