

## 表層型ガスハイドレートの産状と起源 Occurrence and origin of shallow gas hydrates

松本 良<sup>1\*</sup>

MATSUMOTO, Ryo<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 東京大学地球惑星科学専攻

<sup>1</sup>Dept of Earth & Planet Sci Univ of Tokyo

1995年に国際深海掘削計画 ODP Leg164 が西大西洋のブレークリッジで最初のガスハイドレート掘削をし、震探プロフィール上の特異な反射面 BSR の発達はフリーガスの存在に強く依存しており、必ずしもガスハイドレート集積を意味しないことを明らかにしてから 16 年、海洋のガスハイドレートに関する知識と理解は格段に深化してきた。当初、ガスハイドレートは海底下数百メートルの BSR に沿って深部に面的に広がるものである、との認識が定着しつつあったが、21 世紀に入ってから深海探査機による海底観察や高い密度のコアリング、高分解能の音響探査により、海底表層付近にガスハイドレート密集帯がチムニー状に発達することが明らかにされ、海洋のガスハイドレートには深層の堆積物孔隙間充填型と表層塊状集積型の 2 つのタイプがあることが分かった。一方、国のガスハイドレート資源化プロジェクトがスタートし、オホーツク海や東部南海トラフで予備調査を始めてからも 16 年たち、JOGMEC がリードする探査努力は現在南海トラフの深層型に集中している。ガスハイドレート探査は近隣諸国でも盛んになってきたが、そこでは深層型だけでなく表層塊状ハイドレートも探査対象となっている。本報告では、東大を中心とする学術研究グループが 2004 年からの調査で明らかにしてきた、日本海の表層型ガスハイドレートにターゲットを絞り、その産状と形成過程、とりわけ、泥質マトリックス中の密集帯成立過程につき、地質背景と物理化学的検証から得られる制約について考察したい。

キーワード: ガスハイドレート, ガスチムニー, ハイドレートマウンド

Keywords: gas hydrate, gas chimney, hydrate mound

## 時間領域反射法 (TDR法) を用いた深海堆積物中のガス量測定 In situ measurement of the amount of free gas of deep sea sediments by Time Domain Reflectometry (TDR) method

落合 博之<sup>1\*</sup>, 松本 良<sup>1</sup>, 弘松 峰男<sup>1</sup>, 戸丸 仁<sup>1</sup>

OCHIAI, Hiroyuki<sup>1\*</sup>, MATSUMOTO, Ryo<sup>1</sup>, HIROMATSU, Mineo<sup>1</sup>, TOMARU, Hitoshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

<sup>1</sup> Department of Earth and Planetary Science, University of Tokyo

In situ measurement of the amount of free gas of deep sea sediments by Time Domain Reflectometry (TDR) method

The amount of free gas in deep sea sediments is a critical factor for the stability of gas hydrate, however, it is not easy to obtain reliable free gas amount by conventional core sampling methods. In this study, we try to measure the in situ free gas amount of gas hydrate bearing Japan Sea sediments by introducing the Time Domain Reflectometry (TDR) method with an intention to estimate the behavior of methane in deep sea sediments. TDR method has been widely used to estimate the water content of soils in the field of agriculture science.

The TDR sensor is set at the bottom of piston corer and data-logger and battery are stored in a pressure vessel within the weight at the top of the system. The volume of gas has been estimated from observed change in the dielectric constant. The dielectric constant is different in each material, about water is 80 and the soil are 3-9, and air is 1. Moreover, ice is 4.2. The sediment core of a constant amount was taken from bottom of the sea by piston core samplings, and the dry density and the particle density of the soil are measured in a laboratory. Then the amount of solid phase ratios is estimated. Thus the liquid phase rate can be estimated according to the value of the dielectric constant by the TDR method measured at the bottom of the sea. The volume of the gas can be requested from these measurements by the calculation.

The dielectric constant ( $\epsilon$ ) of the sediments was different according to the measurement point. The dielectric constant measure by the TDR method was applied to proofreading type  $V_w = 3.71E06 * \epsilon^3 - 3.60E-04 * \epsilon^2 + 1.86E-02 * \epsilon - 5.61E-02$  provided by the laboratory experiment, and liquid phase ratio ( $m^3 m^{-3}$ ) was obtained. On the other hand the solid phase ratio ( $m^3 m^{-3}$ ) of the sediments was directly obtained from the core samples. These results were brought together by each measurement point, and gas phase ratio ( $m^3 m^{-3}$ ) was obtained from calculating formula. It is remarkable that the gas phase ratio of gas hydrate bearing sediments showed significant changed by approximately 5 % from sea bottom to sea surface during the experiment, suggesting dissociation of gas hydrate and degassing of dissolved methane due to depressurization during core recovery.

キーワード: TDR, ガス量測定, 日本海, ガスハイドレート, 海洋探査手法

Keywords: TDR, measurement of free gas amount, Japan Sea, gas hydrate, method of marine survey

## 佐渡南西沖上越海盆西部の温度構造

### Thermal structure in the western Joetsu Basin, offshore Sado Island, Japan

後藤 秀作<sup>1\*</sup>, 森田 澄人<sup>1</sup>, 棚橋 学<sup>1</sup>, 金松 敏也<sup>2</sup>, 八久保 晶弘<sup>3</sup>, 片岡 沙都紀<sup>4</sup>, 町山 栄章<sup>2</sup>, 木下 正高<sup>2</sup>, 山野 誠<sup>5</sup>, 松林 修<sup>1</sup>, 松本 良<sup>6</sup>

GOTO, Shusaku<sup>1\*</sup>, MORITA, Sumito<sup>1</sup>, TANAHASHI, Manabu<sup>1</sup>, KANAMATSU, Toshiya<sup>2</sup>, HACHIKUBO, Akihiro<sup>3</sup>, KATAOKA, Satsuki<sup>4</sup>, MACHIYAMA, Hideaki<sup>2</sup>, KINOSHITA, Masataka<sup>2</sup>, YAMANO, Makoto<sup>5</sup>, MATSUBAYASHI, Osamu<sup>1</sup>, MATSUMOTO, Ryo<sup>6</sup>

<sup>1</sup> 産業技術総合研究所, <sup>2</sup> 海洋研究開発機構, <sup>3</sup> 北見工業大学, <sup>4</sup> 函館工業高等専門学校, <sup>5</sup> 東京大学地震研究所, <sup>6</sup> 東京大学大学院理学系研究科

<sup>1</sup>GSJ, AIST, <sup>2</sup>JAMSTEC, <sup>3</sup>Kitami Institute of Technology, <sup>4</sup>Hakodate National College of Technology, <sup>5</sup>ERI, Univ. Tokyo, <sup>6</sup>Earth and Planetary Sci., Univ. Tokyo

ガスハイドレートの安定領域は温度と圧力に依存するため、地下温度構造はガスハイドレートの形成やガスハイドレート安定領域の空間分布を研究する上で重要な情報を提供する。日本海東縁の上越海盆西部はガスハイドレート研究が精力的に行われている海域の1つである(松本ほか, 2009)。上越海盆西部のガスハイドレート集積メカニズムを解明するために必要な地下温度構造に関する情報を得ることを目的に、MD179 Japan Sea Gas Hydrates cruiseにおいて7地点で熱流量を計測した。計測した熱流量値の範囲は84-90 mW/m<sup>2</sup>で、これまでに上越海丘及び海鷹海脚周辺で計測された熱流量(平均98 mW/m<sup>2</sup>、町山ほか(2009))よりも少し小さい値となった。既存の反射法地震探査記録と孔井データを利用して地下の物性構造モデルを構築し、計測した熱流量を海底面での制約条件として二次元熱伝導温度構造モデリングを行った。計算の結果、モデル下面に88 mW/m<sup>2</sup>の熱流量を与えた温度構造モデルが海底面で計測された熱流量を最もよく説明した。この結果は、温度構造モデリングの範囲では熱の移動が熱伝導優先であること、この地域において地下深部から供給される熱流量は88 mW/m<sup>2</sup>であることを示唆している。

本研究は、メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム(MH21)の一環として実施した。

#### 参考文献

町山栄章, 木下正高, 武内里香, 松本良, 山野誠, 濱元栄起, 弘松峰男, 佐藤幹夫, 小松原純子(2009), 日本海東縁, 上越海盆西部メタンハイドレート分布域の熱流量分布, 地学雑誌, 118, 986-1007.

松本良, 奥田義久, 蛭田明宏, 戸丸仁, 竹内瑛一, 山王梨紗, 鈴木麻希, 土永和博, 石田泰士, 石崎理, 武内里香, 小松原純子, Freire, A.F., 町山栄章, 青山千春, 上嶋正人, 弘松峰男, Synder, G., 沼波秀樹, 佐藤幹夫, 的場保望, 中川洋, 角和善隆, 荻原成騎, 柳川勝則, 砂村倫成, 後藤忠則, 廬海龍, 小林武志(2009), 日本海東縁, 上越海盆の高メタンフラックス域におけるメタンハイドレートの成長と崩壊, 地学雑誌, 118, 43-71.

キーワード: 温度構造, 熱流量, 上越海盆西部, ガスハイドレート, MH21

Keywords: thermal structure, heat flow, western Joetsu Basin, gas hydrate, MH21

## オホーツク海網走沖でのガスハイドレートを対象とした海洋調査 Marine surveys for gas-hydrate off Abashiri, the Sea of Okhotsk

山下 聡<sup>1\*</sup>, 松本 良<sup>2</sup>, 南 尚嗣<sup>1</sup>, 八久保 晶弘<sup>1</sup>, 弘松 峰男<sup>2</sup>, 戸丸 仁<sup>2</sup>, 奥田 義久<sup>3</sup>, 庄子 仁<sup>1</sup>, 高橋 信夫<sup>1</sup>  
YAMASHITA, Satoshi<sup>1\*</sup>, MATSUMOTO, Ryo<sup>2</sup>, MINAMI, Hirotsugu<sup>1</sup>, HACHIKUBO, Akihiro<sup>1</sup>, HIROMATSU, Mineo<sup>2</sup>,  
TOMARU, Hitoshi<sup>2</sup>, OKUDA, Yoshihisa<sup>3</sup>, Hitoshi Shoji<sup>1</sup>, TAKAHASHI, Nobuo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 北見工大, <sup>2</sup> 東大・理・地惑, <sup>3</sup> 産総研

<sup>1</sup> Kitami Institute of Technology, <sup>2</sup> Earth and Planetary Sci., Univ. of Tokyo, <sup>3</sup> AIST

我が国が世界に先駆けてガスハイドレートの資源化プロジェクトを立ち上げた1995年当時、オホーツク海網走沖の北見大和堆にも明瞭なBSRが確認されガスハイドレートの存在の可能性が指摘されていた(佐藤ほか, 1996; 酒井, 1996)。それとは別に、産業技術総合研究所が2001年にオホーツク海網走沖で実施したGH01航海で採取した音波探査(SBP, SCS)記録にも顕著なBSRが確認されている(野田ら, 2009)。このように、オホーツク海網走沖ではガスハイドレートが分布する兆候が見えるにも拘らず、これまでの十分な調査は行われておらず実態は明らかにされていなかった。

そこで、今回オホーツク海サハリン沖でのガスハイドレートに関する調査経験のある北見工業大学と、日本海東縁における表層型ガスハイドレート調査に実績がある東京大学チームが協力して、ガスハイドレートを対象とした調査を実施することとした。本調査は、次年度以降に本格的調査をスタートするための事前調査であり、その主な目的は以下である。

1) 産総研のウェブに掲載されているSBP記録から抽出したガスチムニー構造の直上から、少なくとも長さ50cm以上の海底堆積物を採取すること。

2) 堆積物の性質から、メタン湧出やガスハイドレートの痕跡の有無をチェックすること。

3) 間隙水の組成からSMI深度を求めメタンフラックスの大小評価をすること。

4) 海水の水温プロファイルを明らかにし、海底表層付近でのハイドレートの安定性を評価すること。

5) 堆積物間隙水中の溶存ガスの組成と起源を明らかにすること。

調査は、網走港から北東に約30km沖合の網走海底谷領域(水深約900m)において、2011年9月に3日間行った。調査には小型の調査船(大喜丸, 19ton)を用いた。海底堆積物の採取には、全長約2mのグラビティコーラーを用いて、海底面から最大1mの深度の堆積物を採取した。採取した試料に対して、船上で堆積物の強度試験を行うとともに、堆積物、間隙水、溶存ガス分析のための試料採取を行った。また、海面から海底面までの水温測定、一定間隔での採水等も行った。

今回の調査では、ガスハイドレートを採取することは出来なかった。一方、表層堆積物の間隙水中には高い濃度でメタンが溶存していることが確認された。その溶存濃度は、これまでのオホーツク海サハリン沖での調査結果と比較すると、ガスハイドレートが実際に採取された海域での堆積物と同程度の溶存濃度であり、調査海域の温度・圧力条件からもガスハイドレートの存在の可能性があることが示唆された。

キーワード: ガスハイドレート, 海洋調査, オホーツク海, 海底堆積物, 間隙水, 溶存ガス

Keywords: gas hydrate, marine survey, Sea of Okhotsk, sea-bottom sediment, pore water, dissolved gas

## ラマン分光分析および熱分析によるオホーツク海サハリン島沖ガスハイドレートの結晶学的特性

### Crystallographic properties of gas hydrates off Sakhalin Island (Sea of Okhotsk) using Raman spectroscopy & calorimetry

八久保 晶弘<sup>1\*</sup>, 坂上 寛敏<sup>1</sup>, 南 尚嗣<sup>1</sup>, 山下 聡<sup>1</sup>, 高橋 信夫<sup>1</sup>, 庄子 仁<sup>1</sup>, ジン ヤン<sup>2</sup>, オブジロフ アナトリー<sup>3</sup>, ヴェレシヤール ギナ オルガ<sup>3</sup>

HACHIKUBO, Akihiro<sup>1\*</sup>, Hirotohi Sakagami<sup>1</sup>, MINAMI, Hirotsugu<sup>1</sup>, YAMASHITA, Satoshi<sup>1</sup>, TAKAHASHI, Nobuo<sup>1</sup>, Hitoshi Shoji<sup>1</sup>, Young K. Jin<sup>2</sup>, Anatoly Obshirov<sup>3</sup>, Olga Vereshchagina<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 北見工業大学, <sup>2</sup> 韓国極地研究所, <sup>3</sup> V.I. イリチェフ太平洋海洋学研究所

<sup>1</sup> Kitami Institute of Technology, <sup>2</sup> Korea Polar Research Institute, <sup>3</sup> Pacific Oceanological Institute, FEB RAS

Natural gas hydrates have been studied in the gas seep sites off Sakhalin Island, the Sea of Okhotsk. More than ten gas seep sites in the north area of the Lavrentyev seabed Fault (LVF) form gas hydrates in the sea-bottom sediments. In the framework of SSGH (Sakhalin Slope Gas Hydrate) project, hydrate-bearing sediments are also discovered in the south area of LVF, where more than 400 acoustic anomalies exist but the size of seepage structures are relatively small. We obtained samples of natural gas hydrate in the CHAOS project (2003-2006) and the SSGH project (2007-2011) and analyzed their crystallographic properties using a calorimeter and a Raman spectrometer. Their gas composition were mainly methane, suggested the cubic structure I of these crystals. The hydration number, cage occupancies of both large and small cages, and dissociation heat of the sample were almost same as those of pure methane hydrate. Raman spectra showed that hydrogen sulfide were encaged in both large and small cages. The peak ratio of large to small cages were about 2.4 and 3.5 for hydrogen sulfide and methane, respectively.

キーワード: ガスハイドレート, 解離熱, ケージ占有率, 水和数, オホーツク海

Keywords: gas hydrate, dissociation heat, cage occupancy, hydration number, Sea of Okhotsk

## バイカル湖底ククイ K-9 泥火山から採取した表層型ガスハイドレート水の化学分析 Sampling method and chemical analyses of gas hydrate waters retrieved from Kukuy K-9 mud volcano in Lake Baikal

南尚嗣<sup>1\*</sup>, 八久保 晶弘<sup>1</sup>, 巽 和也<sup>1</sup>, 空本 祐輔<sup>1</sup>, 川岸 洋平<sup>1</sup>, 坂上 寛敏<sup>1</sup>, 山下 聡<sup>1</sup>, 高橋 信夫<sup>1</sup>, 庄子 仁<sup>1</sup>, マーク デバティスト<sup>2</sup>, リーベン ナウド<sup>3</sup>, オレグ クリストフ<sup>4</sup>, タチアナ ポゴダエバ<sup>4</sup>, タマラ ゼムスカヤ<sup>4</sup>, ミカエル グラチョフ<sup>4</sup>

MINAMI, Hirotsugu<sup>1\*</sup>, HACHIKUBO, Akihiro<sup>1</sup>, Kazuya Tatsumi<sup>1</sup>, Yusuke Soramoto<sup>1</sup>, Yohei Kawagishi<sup>1</sup>, Hirotohi Sakagami<sup>1</sup>, Satoshi Yamashita<sup>1</sup>, Nobuo Takahashi<sup>1</sup>, Hitoshi Shoji<sup>1</sup>, Marc De Batist<sup>2</sup>, Lieven Naudts<sup>3</sup>, Oleg Khlystov<sup>4</sup>, Tatyana Pogodaeva<sup>4</sup>, Tamara Zemskaya<sup>4</sup>, Mikhail Grachev<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 北見工業大学, <sup>2</sup> ベルギーゲント大学レナード海洋地質学研, <sup>3</sup>MUMM, ベルギー王立自然科学研, <sup>4</sup> ロシア科学アカデミーシベリア支部陸水学研

<sup>1</sup>Kitami Institute of Technology, <sup>2</sup>Renard Centre Mar. Geol., Univ. Ghent, <sup>3</sup>MUMM, RBINS, Belgium, <sup>4</sup>Limnological Institute, SB RAS, Russia

Lake Baikal, Russia, is one of the most attractive gas hydrate study areas, since the first gas hydrate (GH) in a freshwater lake was retrieved from the sub-bottom depths of 121 and 161 m and later from the subsurface of the lake floor. Many studies to determine the origin of the gases incorporated in and/or bound to GHs have been carried out on samples from this lake [see, e.g., Hachikubo et al [Hachikubo, 2010]]. On the other hand, chemical analyses of water samples from lake- and pore- waters have been carried out to clarify the geochemical characteristics of the GH-bearing sediment cores [see, e.g., Pogodaeva et al [Pogodaeva, 2007]]. The chemical analyses of such samples are important to identify the origin of water molecules contributing to the formation of GHs and to distinguish whether seepage structures and/or mud volcanoes observed at the lake floor are related to the discharge of gases with or without gas-saturated water.

In September of 2010, subsurface GHs were retrieved using steel gravity corers at Kukuy K-9 mud volcano in the central basin of Lake Baikal. GH water samples were obtained, on board, by the sequential and continuous dissociation of a piece of agglomerated/massive GH, in a closed vessel with inert gas, after its retrieval from the bottom of the lake floor, to acquire traces of the original gas hydrate-forming fluid in the GHs.

The purposes of this presentation are (i) to describe the sampling method used to obtain GH water samples without the use of lake or pore waters, (ii) to report the scientific results of the chemical (such as Cl-) and isotopic (delta 18O and delta D) analyses of samples from lake- and pore- waters, and (iii) to find traces of the original water involved in the accumulation of subsurface GHs at Kukuy K-9 mud volcano in Lake Baikal.

キーワード: ガスハイドレート水, 間隙水, 化学分析, イオン濃度, 安定同位体比

Keywords: gas hydrate water, pore water, chemical analyses, ionic concentration, stable isotope ratio

## 第二渥美海丘における詳細海底地形地質調査と地質地化学環境に関する予察 High-resolution Seafloor Survey and Preliminary Geochemical Investigations in the Daini-Atsumi Knoll.

長久保 定雄<sup>1\*</sup>, 中塚 善博<sup>2</sup>, 山本 富士夫<sup>3</sup>, 山本 晃司<sup>2</sup>

NAGAKUBO, Sadao<sup>1\*</sup>, NAKATSUKA, Yoshihiro<sup>2</sup>, Fujio Yamamoto<sup>3</sup>, YAMAMOTO, Koji<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 日本海洋掘削株式会社, <sup>2</sup>(独) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, <sup>3</sup>(独) 海洋研究開発機構

<sup>1</sup>Japan Drilling Co. Ltd., <sup>2</sup>Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, <sup>3</sup>Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

2012年度、世界で初めになるであろうメタンハイドレート(MH)海洋産出試験が東部南海トラフ第二渥美海丘エリアで実施される予定である。

石油・天然ガス開発で大水深掘削を実施する場合、掘削ハザード調査の一環として高分解能海底地形・地質調査が実施される。これに習い、2011年2月、AUV「うらしま」による詳細海底地形地質調査を第二渥美海丘の海洋産出試験候補地点周辺で実施した。

取得されたデータは、サイドスキャンソナーによる後方散乱強度データ、マルチナロービーム音響測深機による海底地形データ、サブボトムプロファイラーによる表層堆積物データであり、結果として、海洋産出試験に関わる掘削ハザードは発見されなかった。

一方、第二渥美海丘周辺では、2002年度基礎物理探査「東海沖～熊野灘」(三次元)が実施されており、長久保ほか(2009)が三次元地震探査データの海底面反射記録から第二渥美海丘の海底地形図および海底面反射強度図を作成している。また、メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム(MH21)は、同海域において種々の地化学調査を実施しており、多くの地化学データを保有している。

本発表では、「うらしま」によって得られた初期データと三次元地震探査データの比較を行った結果を示すとともに、これまで得られた地化学データを使って第二渥美海丘周辺の海底面付近の地質・地化学環境について予察的な検討を行った結果を示す。

### 参考文献

長久保定雄・小林稔明・佐伯龍男・下田直之・藤井哲哉・野口聡(2009): 東部南海トラフのメタンハイドレート層とメタン湧出を伴う海底面現象の関係, 地学雑誌, 118(5), 835-853.

キーワード: AUV「うらしま」, メタンハイドレート, 第二渥美海丘, 海底地形調査

Keywords: AUV 'Urashima', methane hydrate, Daini-Atsumi Knoll, bathymetric survey

## 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 Ku- mano forearc basin, 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（ $\delta^2\text{H} \pm 2\text{‰}$ ）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（ $0.6?128 \text{ pmol/cm}^3/\text{day}$ ）、ホモ型酢酸生成活性（ $14?34,900 \text{ pmol/cm}^3/\text{day}$ ）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



## 細孔中におけるメタンハイドレートの分解機構

### Dissociation mechanism of methane clathrate hydrate in different size of pore spaces

竹谷 敏<sup>1\*</sup>, 八久保晶弘<sup>2</sup>, エブゲニ チュビリン<sup>3</sup>, バルディミア イストミン<sup>4</sup>  
TAKEYA, Satoshi<sup>1\*</sup>, Akihiro Hachikubo<sup>2</sup>, Evgeny Chuvilin<sup>3</sup>, Vladimir Istomin<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 産業技術総合研究所, <sup>2</sup> 北見工業大学, <sup>3</sup> モスクワ大学, <sup>4</sup> ガスプロム・ブニガス

<sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), <sup>2</sup>Kitami Institute of Technology, <sup>3</sup>Moscow State University, <sup>4</sup>Gazprom VNIIGAZ LLC

Dissociation processes of methane hydrate synthesized with glass beads were investigated using powder X-ray diffraction technique. Although understanding of methane hydrate dissociation within natural settings, not so many studies were performed on methane hydrate dissociation within pore spaces from microscopic point of view. Recently, it was revealed that methane hydrate formed with hydrophilic glass beads less than a few microns in size show very high stability up to just below the melting point of ice, even though this temperature is well outside the zone of thermodynamic stability of the hydrate.[1] In contrast, methane hydrate formed with hydrophilic coarse glass beads (> 10 micron) dissociate quickly at 150-200 K; in this temperature range methane hydrate dissociates at the atmospheric pressure.

In this study, we performed observations of methane hydrate dissociation process using hydrophobic glass beads with sub-micron and several microns in size. In this case, kinetic high-stability of methane hydrate was not observed. Thus the experimental results obtained suggest that the dissociation rate of methane hydrate strongly depended on the surface property of glass beads used.

#### Reference

[1] Hachikubo et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 13 (2011) 17449-17452.

キーワード: メタンハイドレート, 解離, 自己保存, 細孔

Keywords: methane hydrate, dissociation, self-preservation, pore space

## 計量魚群探知機によるメタンブルームの観測 Observation of methane plumes with quantitative echo sounder

青山 千春<sup>1\*</sup>

AOYAMA, Chiharu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 株式会社独立総合研究所

<sup>1</sup> Japans Independent Institute

Quantitative echo sounder for fishery is a powerful tool to identify methane plumes from deep ocean floors, and has been commonly used for gas hydrate study worldwide. However, the precise position of gas venting has not easily obtained so far. This paper propose the method to exactly locate the venting sites.

The acoustic data of methane hydrate bubbles was obtained with quantitative echo sounder by staying in the methane hydrate upwelling area for a long period of time, and analyzed with the single fish detection function. As a result, the methane hydrate seeping spot was precisely located.

The circular graph on the display of the quantitative echo sounder represents the single target position. The center of this circle denotes the sound axis, that is, the center of the vibration plane of the transducer. The size of the circle represents the illumination range of pulse wave. In the case of EK60 (SIMRAD), the diameter of the circle is about 100 m at a depth of 1,000 m. If a seep point is found at the lower left of the circle, its location can be calculated accurately from the direction and distance from the center, because the location of the center, that is, the transducer, is already known with the GPS on the ship. In addition, by decreasing the threshold of the quantitative echo sounder, it is possible to detect the methane plumes with low backscatter intensity and the strong scattering bodies below the seabed. Consequently, it was found that the use of quantitative echo sounder is effective for the assessment for methane hydrate search.

キーワード: 計量魚群探知機, メタンハイドレート, メタンブルーム

Keywords: Quantitative echo sounder, Methane Hydrate, Methane Plume

## 日本海東縁ガスハイドレート域に分布する底生生物 (予報)

### Preliminary account of chemosynthetic benthic communities associated with gas hydrate at the eastern margin of Japan Sea

沼波 秀樹<sup>1\*</sup>, 松本 良<sup>2</sup>, 落合 博之<sup>2</sup>, 弘松 峰男<sup>2</sup>, 戸丸 仁<sup>2</sup>

NUMANAMI, Hideki<sup>1\*</sup>, MATSUMOTO, Ryo<sup>2</sup>, OCHIAI, Hiroyuki<sup>2</sup>, HIROMATSU, Mineo<sup>2</sup>, TOMARU, Hitoshi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京家政学院大学, <sup>2</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

<sup>1</sup>Tokyo Kasei Gakuin University, <sup>2</sup>Department of Earth and Planetary Science, University of Tokyo

2011年10月, 白鳳丸によって日本海東縁の上越沖, 佐渡西方沖, 秋田県沖でNSS (Navigable Sampling System) とオケアン型グラブサンプラー (以下, グラブサンプラー) を用いた調査を行った。NSS で観察された海底の状態とグラブサンプラーの採集物から, 底生生物の分布について報告する。

調査は, 上越沖の鳥が首海脚と海鷹海脚, 佐渡西方沖, 秋田県沖の3つの海域で行った。

鳥が首海脚 (水深740~790m): グラブサンプラーで2回の採集を行った。化学合成二枚貝類は採集されなかったが, 2010年6月に行われたNT10-10のハイパードルフィンによる調査で, メタンシーブの海底下数cmから多く出現したカザリゴカイ類が採集された。また, これまで近接した海鷹海脚では採集されていないクモヒトデ類が採集された。

海鷹海脚 (水深896~919m): NSSによる海底観察とグラブサンプラーによる採集を行った。これまで潜水調査と同様に, NSSによる観察では, 海底にバクテリアマットが発達し, 多くのベニズワイガニやオオエッチュウバイなどが見られた。グラブサンプラーでは, 化学合成二枚貝類であるハナシガイ類, カザリゴカイ類が採集された。コアラを落とした場所から激しいガスバブルが発生したことから, 海底面には露出していないが, 海底下にガスハイドレートが存在していると考えられた。

佐渡西方沖: サイドスキャンソナーによって海底に黒いシミのような反射が見られる場所とサブボトムプロファイラーによって海底下に白いマウントのような構造が見られる場所を調査した。白いマウント構造の付近の海底 (水深1119m) は, 一般的な日本海の深海底と同様に泥質で, ベニズワイガニやゲンゲ科魚類がまばらに見られた。しかし, イソギンチャク類が比較的多く分布していたので, 海底下のごく浅い場所に小石が存在しているようであった。水深1800mと水深960mの黒いシミのような反射が見られる海底で調査を行った。水深1800mの地点では, 白いマウント構造の周辺と同様にベニズワイガニやゲンゲ科魚類がまばらに見られた。しかし, イソギンチャク類の出現頻度は高く, 付着できる小石などが海底下に多く存在しているようであった。また, グラブサンプラーでは, 流紋岩の礫が大量に採取されたが, 底生生物は少なかった。水深960mの地点では, グラブサンプラーのみ行ったが, 微小な腹足類や二枚貝類, ゴカイ類などがわずかに採集されただけで, 礫やノジュールは採取されなかった。黒いシミのような反射のある場所と海底下に白い山のような構造がある場所では, 上越沖のガスハイドレート域のようなベニズワイガニの局所的な高密度分布や広いバクテリアマットなどは観察されず, 底生生物の分布から類推しても, この海域でガスハイドレートが存在する可能性は低いと考えられた。

秋田沖 (水深533~552m): 海底は泥質で炭酸塩岩が見られ, バクテリアマットが発達し, ガスハイドレートのような白い塊も見られた。底生生物としては, クモヒトデ類が高い頻度で見られ, ゲンゲ科魚類やバイ類, エビ類などが分布していた。クモヒトデ類はバクテリアマット周辺以外の泥底上にも見られ, 分布に顕著な偏りはなかった。また, ベニズワイガニやズワイガニは観察されず, 上越沖のガスハイドレート域とは底生生物相が異なっていた。グラブサンプラーでは, 化学合成生物群集に特異的に出現するハイカブリナ類が採集され, この海域にメタンシーブがあることが底生生物の分布からも示唆された。

今回の調査では, 深度帯が異なるガスハイドレート域の底生生物相を比較することが出来た。特に, 水深500mの深度帯では, 水深900mで観察されたベニズワイガニの局所的に高密度分布は見られず, 生物相が異なっていることが明らかになった。ベントスの分布は, 水深や水温によって影響を受ける。今回の調査では, 初めて日本海東縁域の比較的浅い海底に存在するガスハイドレート域の底生生物の分布を観察することができた。今後も水深の浅いガスハイドレート域における底生生物の調査を続け, 生態系の特徴を把握する必要がある。

キーワード: 化学合成生態系, ガスハイドレート, 底生生物, 日本海, メタンハイドレート

Keywords: chemosynthetic benthic community, gas hydrate, benthos, Japan Sea, methane hydrate

## 日本海東縁における深海底堆積物の間隙水に含まれるホルムアルデヒドの深度分布 Depth profile of formaldehyde concentration in pore water from eastern margin of the Sea of Japan

山本 直弥<sup>1\*</sup>, 谷 篤史<sup>1</sup>, 柳川 勝紀<sup>2</sup>, 戸丸 仁<sup>2</sup>, 村松 康行<sup>3</sup>, 松本 良<sup>2</sup>

YAMAMOTO, Naoya<sup>1\*</sup>, TANI, Atsushi<sup>1</sup>, YANAGAWA, Katsunori<sup>2</sup>, TOMARU, Hitoshi<sup>2</sup>, Yasuyuki Muramatsu<sup>3</sup>, MATSUMOTO, Ryo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学大学院理学研究科, <sup>2</sup> 東京大学大学院理学系研究科, <sup>3</sup> 学習院大学理学部

<sup>1</sup>Science, Osaka University, <sup>2</sup>Science, University of Tokyo, <sup>3</sup>Science, Gakushuin University

天然ガスハイドレートは、水分子が水素結合によって天然ガスを包接した物質で、日本近海の下海底にも存在していることが確認されている。それらを胚胎している堆積物にはウラン系列やトリウム系列、<sup>40</sup>Kなどの天然放射性核種が含まれており、この自然放射線により天然ガスハイドレートではラジカル反応が誘起され、反応生成物が蓄積すると考えられる (Tani et al., 2006)。例えば、メタンハイドレートではエタンやメタノール、ホルムアルデヒドが主な生成物となる (Ishikawa et al., 2007, Tani et al., 2011)。メタノールやホルムアルデヒドはC1化合物の代表で、堆積物環境における微生物活動とも密接に関連すると考えられるため、我々はこれら化合物の深海底堆積物における環境動態に興味を持ち、研究を行ってきた。2010年のMD179航海で得た堆積物試料の間隙水を対象としたメタノール分析を進めたところ、すべての試料において、メタノール濃度は海底面直下で検出限界の2 μM以下、深くなるにつれ増加し、海底30mでは10-20 μMとなった (Yamamoto et al., 2011)。一方、ホルムアルデヒドに関しては予察的な結果しか得ていなかったため、ホルムアルデヒドの深海底堆積物における分布を調べることを本研究の目的とした。

上越沖の海鷹海脚や上越海丘において、採取した堆積物コア試料から間隙水を搾り出し、バイアル瓶に3-5 ml封入した後、冷凍保存した。これらすべての作業は船上で行った。試料は冷凍状態のまま研究室に郵送し、分析直前に解凍した。ホルムアルデヒドの分析は、ヘッドスペースガスをガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) により分析することで行った。ホルムアルデヒドはヘンリー定数が大きく (Sander, 1999)、通常のヘッドスペース法では分析が難しいため、誘導剤であるペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン (PFBOA) 塩酸塩溶液を添加し、Kobayashi et al. (1980) の計測法を参考に、分析を行った。ホルムアルデヒドの各ピーク強度を積分し、検量線と比較することで、間隙水に含まれる濃度を評価した。

ホルムアルデヒドの濃度は、海底面直下で0.3-0.8 μM、深くなるにつれ増加し、海底面から30mで1-2 μMの濃度となった。メタノールとホルムアルデヒドの濃度は良い相関を示している。これらの結果から、メタノールとホルムアルデヒドは等しい生成・消費・拡散プロセスを追っている可能性が示唆された。

なお、本研究はMH21のサポートにより実施された。

キーワード: 間隙水, ガスハイドレート, 上越海盆, ホルムアルデヒド

Keywords: pore water, gas hydrate, Joetsu Basin, formaldehyde

## 日本海上越沖における後期更新世以降のテフラ層序に基づいた堆積速度の変動 The Changes of Sedimentation Rates Based on Tephrochronology in the Late Pleistocene Sediments off Joetsu, Japan

仲村 祐哉<sup>1\*</sup>, 須貝 俊彦<sup>1</sup>, 石原 武志<sup>1</sup>, アントニオ・フェルナンド・フレイレ<sup>1</sup>, 松本 良<sup>2</sup>

NAKAMURA, Yuya<sup>1\*</sup>, SUGAI, Toshihiko<sup>1</sup>, ISHIHARA, Takeshi<sup>1</sup>, Fernando FREIRE<sup>1</sup>, MATSUMOTO, Ryo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学新領域創成科学研究科 自然環境学専攻, <sup>2</sup> 東京大学理学系研究科 地球惑星科学専攻

<sup>1</sup>Environmental Studies, KFS, UT, <sup>2</sup>Dept of Earth & Planet Sci, UT

### はじめに

堆積物の起源や運搬過程を考える際に、堆積速度が重要なデータとなる。海底表層部に分布する泥質堆積物の堆積速度は、海底コア試料に含まれるテフラや <sup>14</sup>C 年代値、微化石の群集変化の層準などの年代指標を用いて計算されることが多い。例えば、菅沼ほか (2006) は北西太平洋の海底コアを用いて、テフラの噴出年代値から堆積速度を算出した。そして堆積速度の変化から、黒潮・親潮変動による生物生産量の変動を示唆し、堆積物の起源について言及している。一方で、片山・板木 (2007) は日本海東部の秋田沖において音波探査記録を用いて、1本の柱状試料からでは容易に解明できない堆積速度の広域分布を求め、地形場による堆積速度の違いから、堆積物の運搬過程が地形によって規定されることを明らかにした。ただし、音波探査記録では、年代指標となる反射面が限られており、堆積速度の時間的変化を求めるのは今の技術では困難である。堆積速度の広域分布とその変化を明らかにすれば、環境変動による物質移動の変化を得られる。特に人間活動の影響が及びやすい沿岸域の物質移動の知見を得ることは、自然と人類の関わり方を考える際に非常に重要となる。本研究では、日本海上越沖の上越海盆周辺域で採取された多数のコアのうち、メタンハイドレートやタービダイトによる堆積物の擾乱がなく、テフラが保存されている7本のコア試料を対象に、テフラの年代値から堆積速度を算出した。さらに、コア間で堆積速度を比較することにより、堆積物のフラックスについて議論した。

### 地域・コア概要

上越海盆は富山トラフの東方に位置し、海鷹海脚や上越海丘、海底谷など様々な地形場が存在する。海鷹海脚や上越海丘の頂部には、メタンハイドレートの賦存が確認されている (Matsumoto et al., 2011)。そのような様々な地形場で採取されたコア試料は、河川によって運ばれた陸源性砕屑物や大陸からの黄砂、生物の遺骸などの泥質堆積物で構成される。メタンハイドレート賦存域で採取されたコアは、メタンハイドレートが堆積物中には含まれているため、堆積構造はほとんど残っていない。また、斜面下部や海底谷で採取されたコアは、スランプ堆積物や地すべり堆積物が確認され、テフラの欠落や再堆積が示唆された。本研究では、このような堆積物の擾乱がない相対的に安定した堆積環境を示す7本のコアを用いる。7本のコアは、海鷹海脚や尾根の上、上越海盆、海底谷で採取されている。コア長は、約12mのものが2本と、31~40mのものが5本で、基底はそれぞれ概ね4万年前、10万年前の層準に達している。

### 堆積速度の算出と変動パターン

2つのテフラの年代値と間に挟まれる泥質堆積物の層厚から、テフラ間の堆積速度を算出した。7本すべてのコアに対して、テフラ層間の堆積速度を求め、変動パターンを明らかにした。堆積速度の変動パターンを酸素同位体比曲線と比較すると、4つのグループに分けられた。グループ1は、MIS3後半からMIS2にかけて堆積速度が増加、MIS1で堆積速度が減少している。グループ2は、グループ1と異なり、MIS1でも堆積速度が速い。グループ3は、グループ1と逆のパターンを示しており、MIS3後半からMIS2にかけて、堆積速度が減少、MIS1で堆積速度が増加している。グループ4はMIS1と2で堆積速度が増加している。

### 堆積速度の変動と地形場の関係

堆積速度の変動パターンとコアが採取された地形場の関係から、堆積物のフラックスについて議論する。グループ1は、地形的な高まりで採取されたコアである。低海面期は陸からの砕屑物の供給量が増加し堆積速度が増加、高海面期は陸からの砕屑物が減少し堆積速度が減少すると考えた。したがって、グループ1は陸源性砕屑物の量によって、堆積速度が変動している。グループ2は、陸棚斜面の下部に位置していることから、陸源性砕屑物の供給と陸棚斜面からの堆積物の供給があると考えられる。グループ3は地形的に低いところで採取されたコアである。MIS2において、堆積速度が遅いことから、陸源性砕屑物は直接影響していない。一方MIS1では堆積速度が増加していることから、周囲の斜面から堆積物の供給があったものと考えられる。グループ4は海底谷で採取されたコアであるため、MIS2では陸からの砕屑物供給の増加、MIS1では斜面からの堆積物の供給によって堆積速度が増加したと考えた。また海脚や海丘に賦存しているメタンハイドレートがMIS2に分解したことを示唆する堆積速度の変化は見られなかった。今後ほかの環境変動データと比較することによって、詳細な解明が進むことを期待する。

### 謝辞

本研究は、経済産業省メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム(MH21)の支援を得て、日本海におけるメタンハイドレート資源開発研究の一環として実施された。また、MD179航海乗船者の皆さまには多大なご協力いただいた。

# Japan Geoscience Union Meeting 2012

(May 20-25 2012 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2012. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS23-P04

会場:コンベンションホール

時間:5月21日 17:15-18:30

キーワード: 堆積速度, テフラ, 上越沖, 編年, 後期更新世, SEM-EDS

Keywords: Sedimentation Rate, tephra, Off Joetsu, chronology, Late Pleistocene, SEM-EDS

## 上越沖における過去 13 万年の浮遊性・底生有孔虫の同位体変動 Paleoceanographic change in the eastern margin of Japan Sea, based on oxygen and carbon isotope during the last 130 kyr

石浜 佐栄子<sup>1\*</sup>, 大井 剛志<sup>2</sup>, 長谷川 四郎<sup>2</sup>, 松本 良<sup>3</sup>ISHIHAMA, Saeko<sup>1\*</sup>, OI, Takeshi<sup>2</sup>, HASEGAWA, Shiro<sup>2</sup>, MATSUMOTO, Ryo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 神奈川県立生命の星・地球博物館, <sup>2</sup> 熊本大学大学院自然科学研究科, <sup>3</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻  
<sup>1</sup>Kanagawa Prefectural Museum of Natural History, <sup>2</sup>Kumamoto University, <sup>3</sup>University of Tokyo

日本海は周囲を浅い海峡で囲まれていることから、第四紀後半には汎世界的な海水準変動の影響によって、劇的な海洋環境の変化を受けている。特に最終氷期極相期 (LGM) には、表層水の低塩分化による鉛直循環の停止と、底層の強還元環境化が起こったことが推定されている。有孔虫は、水塊の変化を反映して群集が変化し、また殻の炭酸カルシウム中に当時の海水組成の情報を記録していることから、海洋環境の復元に有効である。従来の研究では、LGM に相当する TL2 層に底生有孔虫は産出しなとされてきたが、近年の研究により、特にメタン湧出域では少量ながら底生有孔虫が産出し、底生・浮遊性ともに殻の無機炭素同位体比が負の異常を示し、大規模なメタン湧出やハイドレートの分解イベントが示唆されることが明らかになってきた (竹内ほか, 2007; 中川ほか 2009; 鈴木, 2010)。

2010 年に Marion Dufresne による航海 (MD179 Japan Sea Hydrates cruise) を行い、試料を採集した。本研究は、特に上越沖で採集された試料について、底生・浮遊性有孔虫殻の酸素・炭素同位体組成を用いて、底層および表層の海洋環境の変化を復元することを目的として行った。長さ 30 m 以上に及び複数本のコア試料を用いることにより、過去 13 万年にわたる日本海の長期的な環境変動を復元できると期待される。分析を行ったのは、上越沖の MD179-3312 (site F, 無名リッジ, 水深 1,026 m, コア長 3,113 cm) および MD179-3304 (site H, 海鷹海脚のポックマーク縁, 水深 896 m, コア長 3,435 cm) の 2 本のコアである。有孔虫の拾い出しにあたっては、幼体の影響を避けるため、ふるいをういて 150 μm 以上の大きさの個体のみを選別した。拾い出しを行った浮遊性および底生有孔虫の殻について、高知大学海洋コア総合研究センターの安定同位体比質量分析計 IsoPrime (GV instruments 社製) を用いて、単一種の酸素・炭素同位体組成を測定した。

浮遊性有孔虫の <sup>18</sup>O に関しては、3312 コア (site F)、3304 コア (site H) と同じ傾向を示し、海洋同位体ステージ (MIS) 1~5 に対比することができた。MIS 4 の寒冷期、MIS5a および 5c の温暖期が認識でき、特に 3312 コア (site F) に関してはその基底が MIS 5e~6 にまで達していることが確認できた。これは <sup>14</sup>C 年代およびテフラから得られた年代値とも調和的である。大局的には Kido et al. (2007) による隠岐堆のデータと似るが、特に MIS 4~5c 付近では本研究の方がやや軽い傾向を示す。なお 3312 コア (site F) の MIS 5e の温暖期のピークには、温暖種と考えられる *Globigerinoides ruber* や *Neogloboquadrina dutertrei*、MIS 1 に出現する *Neogloboquadrina incompta* (dextral) が産出し、ほぼ同層準には珪藻の温暖な群集帯の存在が確認されるなど (秋葉私信) 他データからも温暖な環境が支持される。

浮遊性有孔虫の <sup>13</sup>C は、TL2 層以前は 3312 コア (site F)、3304 コア (site H) ともおおまかには <sup>18</sup>O と連動して変動している。これは水温の低い親潮域の海水の <sup>13</sup>C 値が大きく、黒潮域で小さい (Oba et al., 2006) こととの関連性が推定される。負異常を示す試料が TL2 層直上や TL1 層やや上に数点存在するが、メタン湧出やハイドレートの分解イベントとの関係は現在のところ未確認である。

底生有孔虫の <sup>18</sup>O については、例えば鹿島沖などの外洋では変化にやや時間差があるものの浮遊性と底生有孔虫の <sup>18</sup>O が同方向へ変化するが (Oba et al., 2006)、本研究では必ずしもそのような同調傾向は確認できず、日本海固有の変動傾向を示していると考えられる。TL2 層直上では浮遊性と底生有孔虫の <sup>18</sup>O の値が近づき、水塊の鉛直混合が推定されているが (Oba et al., 1991)、本研究においても同様の傾向が確認された。MIS 5e においては、底生有孔虫の <sup>13</sup>C も <sup>18</sup>O と連動して 1%ほど軽くなっている。浮遊性有孔虫の <sup>13</sup>C および <sup>18</sup>O の 2%に及び変化よりは小さいが、この温暖な時期には底層域まで水塊の変化が及んだことが示唆される。

今回、3304 コア (site H) の LGM に相当する TL2 層中においても、産出頻度は高くはないが *Angulogerina ikebei*、*Islandiella norcrossi*、*Bolivina decussata* などの底生有孔虫を確認できた。150 μm 以下の個体も含め単一種および複数種の混合試料の同位体組成を測定したところ、<sup>18</sup>O は浮遊性有孔虫と同調して軽くなる傾向を示しており、表層に淡水が流入して成層化が起こった (Oba et al., 1991) というだけでなく、中深層水にまで影響が及んでいたことが示唆される。<sup>13</sup>C は、1%程度ではあるが軽くなる傾向を示し、メタン湧出やハイドレートの分解イベントと関連があった可能性も考えられる。

なお本研究は、メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム (MH21) および高知大学海洋コア総合研究センター共同利用研究 (採択番号 11A011, 11B011) のサポートにより遂行された。

キーワード: 日本海, 浮遊性有孔虫, 底生有孔虫, 酸素同位体, 炭素同位体, ガスハイドレート

Keywords: Japan Sea, planktonic foraminifera, benthic foraminifera, oxygen isotope, carbon isotope, gas hydrates

## 有機炭素含有率を用いた日本海における過去10万年の古気候・古海洋変動の解析 Plaeoclimatology and palaeoceanography of Japan Sea based on the organic carbon contents of MD10-3304 core for the past

ト部 輔<sup>1\*</sup>, 木越 智彦<sup>1</sup>, 公文 富士夫<sup>1</sup>

URABE, Tasuku<sup>1\*</sup>, KIGOSHI, Tomohiko<sup>1</sup>, KUMON, Fujio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 信州大学大学院理工学研究科

<sup>1</sup>Department of science, Shinshu university

日本海上越沖から採取されたMD10 - 3304ピストンコアを対象として、3 毎、約1300試料の全有機炭素( TOC)、全窒素( TN) 含有量を分析し、約103 ka までの日本海における TOC、TN 含有率の経年変動を高時間分解能( 50~100 年間隔) で明らかにした。特に海洋プランクトンと陸上植物とで炭素と窒素の比( C/N 比) が違うことを利用して、TOC の起源を海洋性有機炭素( MAOC) と陸源性有機炭素( TROC) に分離することで、生物生産性を介して記録された日本海周辺の気温変動が詳細に明らかにされた。この TOC・MAOC 含有率の経年変動は、日本海の隠岐堆積物、および長野県北部の野尻湖の堆積物で測定された TOC 含有率変動と一致しており、日本海域周辺を代表しえるものであることも確認された。

本コアの TOC・MAOC 含有率変動とグリーンランド氷床コア( NGRIP) の酸素同位体比(  $\delta^{18}O$ ) 変動を比較した結果、両者の変動が数万年周期の氷期 - 間氷期変動のみならず、数百~数千年周期の短い周期の寒暖変動( D-O サイクル) においても非常に良く一致していた。これは日本海の寒暖変動が北大西洋高緯度海域の寒暖変動と強くテレコネクションしていることを示しており、寒冷期には同地域の寒冷化や北極域の氷床の拡大に伴う極前線の南下が日本海域の生物生産性を低下させ、温暖期にはその逆の状態が生じていたと考えられる。

MD10-3304 コアの TOC・MAOC 含有率の大小と暗色層( TL 層) との関係を検討した結果、4 つのモードに分類できた。ここでは TL 層の発達が顕著なモード1 と4 について説明する。モード1 は、厚い TL 層ともっとも低い TOC・MAOC 含有率を特徴とし、MIS 2 (=LGM) において見られる。非常に寒冷で生物生産性が低いが、海水準の低下で孤立化した日本海の表層が低塩分化したため底層が強還元状態となったことが成因と考えられる。モード4 は、TOC・MAOC の短周期ピークと薄い TL 層が良く一致していることが特徴である。寒暖変動と同調した表層の生物生産性の増減が底層における酸化・還元状態を支配し、頻繁に明暗互層を形成したと考えられる。

TOC から分離した TROC 含有率をモダンアナログ法によって花粉組成から復元された野尻湖における降水量変動と比較したところ、温暖期である MIS 1, 3 においては両者に特によい一致が見られ、寒冷期である MIS 2, 4 でも対応が認められた。

キーワード: 古気候変動, 有機炭素含有率, 日本海, テレコネクション, TL 層, 気温変動

Keywords: Plaeoclimate change, Total organic carbon, Japan Sea, Teleconnection, TL layer, Air temperature variation



## オホーツク海網走沖海底堆積物中の間隙水溶存ガス組成および同位体比 Molecular and isotopic signatures of dissolved gas in sub-bottom sediments retrieved off Abashiri, the Sea of Okhotsk

八久保 晶弘<sup>1\*</sup>, 戸丸 仁<sup>2</sup>, 弘松 峰男<sup>2</sup>, 松本 良<sup>2</sup>, 奥田 義久<sup>3</sup>, 南 尚嗣<sup>1</sup>, 山下 聡<sup>1</sup>, 庄子 仁<sup>1</sup>, 高橋 信夫<sup>1</sup>  
HACHIKUBO, Akihiro<sup>1\*</sup>, TOMARU, Hitoshi<sup>2</sup>, HIROMATSU, Mineo<sup>2</sup>, MATSUMOTO, Ryo<sup>2</sup>, OKUDA, Yoshihisa<sup>3</sup>, MI-  
NAMI, Hirotsugu<sup>1</sup>, YAMASHITA, Satoshi<sup>1</sup>, Hitoshi Shoji<sup>1</sup>, TAKAHASHI, Nobuo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 北見工業大学, <sup>2</sup> 東京大学, <sup>3</sup> 産業技術総合研究所

<sup>1</sup>Kitami Institute of Technology, <sup>2</sup>University of Tokyo, <sup>3</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

We measured molecular and isotopic compositions of dissolved gas in sub-bottom sediments retrieved off Abashiri, the Sea of Okhotsk, where sub-bottom profiler revealed the existence of gas chimneys ascending from the deep sediment layer. In the cruise of TK11 (September 2011), we obtained sea-bottom sediment cores by using a gravity corer (1.5m length) and sampled (1) dissolved gas in pore water, (2) dissolved inorganic carbon (DIC), and (3) dissolved gas in the sea-bottom water. Methane concentration in the four sediment cores increased rapidly at around 40-70cmbsf, that indicates shallow SMI (sulfate-methane interface) and high methane flux. Compared to the gas data obtained off Sakhalin Island, these high concentration of methane and shallow SMI imply that gas hydrate layers could exist below 1mbsf. Because the length of the corer was only 1.5m, the length of core recovery was less than 1m and we could not get gas hydrate samples. At the SMI depths,  $\delta^{13}\text{C}$  profiles of methane showed their minimum value (less than -85 permil VPDB), suggested ongoing biogeochemical process: anaerobic oxidation of methane (AOM) produces  $^{13}\text{C}$ -depleted  $\text{CO}_2$ , and  $^{13}\text{C}$ -depleted methane also is generated via  $\text{CO}_2$  reduction (Borowski et al., 1997). In this process, hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) is still produced by sulfate reduction at the depth of SMI, however, we could not detect  $\text{H}_2\text{S}$  in the headspace samples due to the simplified process of sampling procedure.  $\delta^{13}\text{C}$  and dD of dissolved methane ranged from -87 to -75 permil VPDB and from -210 to -203 permil VSMOW, respectively. Molecular ratio of hydrocarbons (methane/ethane) below the SMI depth ranged 5000-40000. Therefore, we conclude that these gases are microbial origin produced by  $\text{CO}_2$  reduction. In the upper SMI layer, the concentration of methane was depleted and its  $\delta^{13}\text{C}$  increased because methane oxidation was dominant. The profiles of DIC  $\delta^{13}\text{C}$  agrees with that of methane  $\delta^{13}\text{C}$  and showed minimum  $\delta^{13}\text{C}$  at the SMI depth.

キーワード: ガスハイドレート, 安定同位体, オホーツク海, 網走沖

Keywords: gas hydrate, stable isotope, Sea of Okhotsk, off Abashiiri

## オホーツク海網走沖における堆積物中の硫黄濃度と同位体変化

### Sulfur concentration and isotopic composition in gas-charged marine sediments from the Sea of Okhotsk, off Abashiri

戸丸 仁<sup>1\*</sup>, 松本良<sup>1</sup>, 弘松峰男<sup>1</sup>, 奥田義久<sup>2</sup>, 八久保晶弘<sup>3</sup>, 南尚嗣<sup>3</sup>, 山下聡<sup>3</sup>, 庄子仁<sup>3</sup>, 高橋信夫<sup>3</sup>

TOMARU, Hitoshi<sup>1\*</sup>, MATSUMOTO, Ryo<sup>1</sup>, HIROMATSU, Mineo<sup>1</sup>, OKUDA, Yoshihisa<sup>2</sup>, HACHIKUBO, Akihiro<sup>3</sup>, MINAMI, Hirotsugu<sup>3</sup>, YAMASHITA, Satoshi<sup>3</sup>, SHOJI, Hitoshi<sup>3</sup>, TAKAHASHI, Nobuo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, <sup>2</sup> 産業技術総合研究所, <sup>3</sup> 北見工業大学未利用エネルギー研究センター  
<sup>1</sup>Earth and Planetary Science, University of Tokyo, <sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <sup>3</sup>New Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology

Gassy sediments have been recovered from the continental slope, approximately 1000m in the Sea of Okhotsk, off Abashiri, Hokkaido, in which gas chimney like structures are identified on the sub-bottom profilers. Geochemical analyses of gas and pore water collected from this area result sulfate-methane interface locating at <1mbsf, indicating very high methane flux and high potential of gas hydrate accumulation near the seafloor. Because oxidation of organic matter in sediments and ascending methane (anaerobic oxidation of methane; AOM), with dissolved sulfate produces hydrogen sulfide in pore water, pyrite can precipitate just below the seafloor. The isotopic composition of sulfur from pyrite, thus, reflects processes of shallow diagenesis associated with sulfate reduction. Variations of sulfur concentration and isotopic composition are useful to characterize geochemical environment in sediments constrained by methane flux. Environmental impact of shallow gas and AOM are discussed in relation with pyrite precipitation.

キーワード: オホーツク海, 堆積物, 硫黄同位体

Keywords: Sea of Okhotsk, Sediment, Sulfur isotope

## 網走沖海底堆積物間隙水の化学分析と同位体分析

### Chemical and isotopic analyses of sediment pore waters collected off Abashiri, Hokkaido, Japan

南 尚嗣<sup>1\*</sup>, 山下 聡<sup>1</sup>, 八久保 晶弘<sup>1</sup>, 空本 祐輔<sup>1</sup>, 川岸 洋平<sup>1</sup>, 百武 欣二<sup>1</sup>, 平田 広昭<sup>1</sup>, 坂上 寛敏<sup>1</sup>, 高橋 信夫<sup>1</sup>, 庄子 仁<sup>1</sup>, 戸丸 仁<sup>2</sup>, 弘松 峰男<sup>2</sup>, 奥田 義久<sup>2</sup>, 松本 良<sup>2</sup>

MINAMI, Hirotsugu<sup>1\*</sup>, Satoshi Yamashita<sup>1</sup>, Akihiro Hachikubo<sup>1</sup>, Yusuke Soramoto<sup>1</sup>, Yohei Kawagishi<sup>1</sup>, Kinji Hyakutake<sup>1</sup>, Hiroaki Hirata<sup>1</sup>, Hirotohi Sakagami<sup>1</sup>, Nobuo Takahashi<sup>1</sup>, Hitoshi Shoji<sup>1</sup>, Hitoshi Tomaru<sup>2</sup>, Mineo Hiromatsu<sup>2</sup>, Yasuhisa Okuda<sup>2</sup>, Ryo Matsumoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 北見工業大学, <sup>2</sup> 東京大学

<sup>1</sup>Kitami Institute of Technology, <sup>2</sup>University of Tokyo

In September 2011, field operations of the TK-11 cruise were conducted in a collaborative effort by scientists from Kitami Institute of Technology and the University of Tokyo to investigate natural gas hydrates (GHs) that have been suggested by a bottom-simulating reflector off Abashiri, Hokkaido.

In the present study, chemical and isotopic analyses of the sediment pore waters were carried out to determine geochemical features relevant to possible GH occurrence in the studied area. The concentrations of sulfate ions in the pore waters were measured to investigate the depth profile down to the depth of the sulfate methane interface (SMI), since the SMI depth is reported to depend on the upwelling methane.

Five sediment cores up to 1 m in length were recovered (TK-11 GC1101 to GC1105). A 5-cm depth interval of the internal portion of the sediment core was drawn into titanium hydraulic Manheim squeezers, and pore waters were collected in plastic syringes attached to the squeezers. The outer part of the sediment, which was in contact with the PVC liner tube, was left in the liner to avoid contamination. In addition to coring, sampling of seawater was conducted from the water column at the coring site using a Van Dorn sampler and from inside the liner tube just over the sediment cores. All water samples were filtrated through a 0.2-um filter and then stored in 50-mL plastic bottles and refrigerated until analyses. The concentrations of anions such as sulfate ions were determined by an ion chromatograph. A flame atomic absorption spectrometer or inductively coupled plasma optical emission spectrometer was used to determine the concentration of metals such as sodium, potassium, etc. Stable isotope ratios of oxygen and hydrogen of the water samples were analyzed by an isotope ratio mass spectrometer.

The fact that the sulfate concentrations decreased linearly with depth from seawater value to under the detection limit (UDL) is consistent with the anaerobic oxidation of methane by a bacterial consortium that uses sulfate as an oxidant in the process of oxidation. In other words, we can estimate that the depth where the sulfate is UDL is the SMI depth. The finding that the SMI depth of all cores is less than 1 m below the seafloor (including extrapolated SMI of TK-11 GC1105) suggests an intense methane flux from below in the studied area. The fact that no ionic anomaly of chloride and sodium ions and no isotopic anomaly of hydrogen and oxygen was observed in the pore waters suggests that GH was not contained in the cores.

キーワード: 堆積物間隙水, イオン濃度, 安定同位体比, 網走

Keywords: sediment pore water, ion concentration, stable isotope ratio, Abashiri

## 南海付加プリズムの熊野海盆泥火山流体のリチウムの起源 Origin of lithium in pore fluid of Kumano mud volcano, Nankai accretionary prism

西尾 嘉朗<sup>1\*</sup>, 井尻 暁<sup>1</sup>, 土岐 知弘<sup>2</sup>, 諸野 祐樹<sup>1</sup>, 稲垣 史生<sup>1</sup>

NISHIO, Yoshiro<sup>1\*</sup>, IJIRI, Akira<sup>1</sup>, TOKI, Tomohiro<sup>2</sup>, MORONO, Yuki<sup>1</sup>, INAGAKI, Fumio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構, <sup>2</sup> 琉球大学

<sup>1</sup>JAMSTEC, <sup>2</sup>Ryukyu Univ.

海底泥火山は海底下深部の未固結な泥質堆積物がダイアピルとして噴出した小丘である。その泥火山噴出物はメタンに富むことから、メタンハイドレートの重要な集積システムの1つであると考えられている。また、海洋堆積物が沈み込む過程の高温高圧下で受ける過程で脱水する流体を類推する研究試料としても期待される。この観点から、海底泥火山の間隙水の酸素・酸素同位体やストロンチウム (Sr) の同位体等を用いての地球化学的調査研究は精力的に行われている。

最も軽いアルカリ金属元素であるリチウム (Li) は極めて流体相に入りやすい元素の1つである。堆積物と流体が共存する系においては、流体に分配される Li 量は温度と共に増加する。加えて、一度でも高温を経験して流体に分配された Li は冷却過程においても鉱物相に取り込まれずに流体相に留まる。また、Li は <sup>6</sup>Li (92.5%) と <sup>7</sup>Li (7.5%) といった2つの安定同位体を持つため、この安定同位体比は流体の起源等において重要な指標となる。流体と堆積物等の固体が共存する場合、流体の <sup>7</sup>Li/<sup>6</sup>Li 比は、共存する堆積物の <sup>7</sup>Li/<sup>6</sup>Li 比より常に高いが、その差は温度が上昇するにつれ小さくなる。これらの特徴から、Li 同位体指標が深部流体の生成温度 (つまり生成深度) に関する情報をもたらしてくれる事が期待される。このような深部流体の優れた指標として期待される Li 同位体比であるが、これまで分析が困難であったことから、その報告例は極めて限られていた。

本研究では、2009年3月に地球深部探査船「ちきゅう」を用いて採取された熊野トラフ前弧海盆の泥火山掘削コア試料 (C9004 [泥火山中央], C9005 [泥火山端]) を用いた。紀伊半島南東沖の熊野トラフは前弧海盆であり、南西方向から4cm/yrでフィリピン海プレートが沈み込んでいる。この熊野トラフには、約10ほどの泥火山が確認されている。

その結果、測定した熊野海盆泥火山流体の <sup>7</sup>Li 値は+5.5‰から+10.6‰の間であった ( ${}^7\text{Li} = \frac{[{}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}]_{\text{sample}}}{[{}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}]_{\text{SVEC standard}}} \times 1000$ )。この <sup>7</sup>Li 値は Rb/Li 比と正の相関を示すことから、この <sup>7</sup>Li 値のばらつきは2成分混合の結果であって、より高温を経験した深部起源流体端成分の <sup>7</sup>Li 値は+5.5‰より低いと推定される。南海トラフのデコルマ流体の <sup>7</sup>Li 値である+10‰ (You et al., 1995, *Geology* 23, 37-40) より有意に低い。今回測定した熊野泥火山流体も前述の南海デコルマ流体も、海水より Cl/Li 比が有意に低いことから、両者ともに得られた <sup>7</sup>Li 値に海水混入の影響はない。つまり、本研究で明らかとなった熊野泥火山流体の方が南海デコルマ流体より、高温を経験した深部に起源をもつ可能性を示唆する。Li 同位体温度計は、熊野泥火山流体が約300℃を経験してきた可能性を示唆する。南海付加プリズムの地温勾配から、300℃は海底下約10kmと推定される。

キーワード: リチウム同位体, 泥火山, 南海, 付加プリズム, 深部流体, ガスハイドレート

Keywords: lithium isotope, mud volcano, Nankai, accretionary prism, deep-rooted fluid, gas hydrate

## メタンハイドレート第1回海洋産出試験の研究計画

### The science program for the first offshore production test of methane hydrates

山本 晃司<sup>1\*</sup>

YAMAMOTO, Koji<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構

<sup>1</sup> Japan Oil, Gas and Metals National Corporation

メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム(MH21)の研究の一環として、メタンハイドレートの生産技術を確立するために、世界初となる海底面下のメタンハイドレート胚胎層からのガス生産実験が、2013年の初頭に渥美半島沖の第2渥美海丘周辺海域で実施される。同海域では、水深約1000mの地点で、海底面から300m前後に50-70mのメタンハイドレート濃集帯(タービダイト堆積物砂層の孔隙をメタンハイドレートが高い飽和率で存在している領域)が存在していることが、過去に行われた地震探査や掘削調査で明らかになっている。

この実験では、メタンハイドレートの分解挙動を確かめることを主目的に、減圧法(坑井からの地層水生産により間隙水圧を下げてメタンハイドレートを分解させる手法)を適用して、数週間程度のガス生産を試みる予定である。この海域では、2次元及び3次元地震探査が行われ、また2004年に基礎試錐「東海沖~熊野灘」の掘削作業の一部として、圧力コアを含むコアリング及び物理検層が実施されているが、今回の試験の目的では2012年2月に生産井の一部区間と複数のモニタリング用坑井が掘削され、そのうち一つの坑井で集中的に物理検層のデータを取得する。また、追加のコアリング坑井掘削も計画され、圧力を保持しハイドレートを保存した状態でのコアの取得する予定である。また、それらに先立つ2011年2月には、海底地盤調査のためのボーリングが行われ、濃集帯よりも浅い区間でのコアリングとコーン貫入試験が行われた。これらのデータとサンプルを利用して、貯留層評価作業を進めている。

モニタリング井の1本には、鋼管ケーシングを設置して試験前後にケースドホルの物理検層を実施し、メタンハイドレート飽和率などの貯留層パラメータの変化を検知する予定である。またメタンハイドレートの分解による地層温度の低下を検知するために全てのモニタリング井に地層温度計を設置し、一部では試験終了後半年程度装置を存置して、試験終了後の温度回復をモニタリングする予定である。また、海底面にOBC(Ocean Bottom Cable)に組み込まれた地震計を設置して、4成分地震探査を行う。

試験時は、生産区間を含む坑内の温度・圧力と、ガス・水の流量を計測し、サンプルの地化学分析を行い、それらと作成された貯留層モデルに基づく数値シミュレーションの結果と比較することで、貯留層の特性に関する理解と、長期的な生産挙動予測の精度を向上させたい。

キーワード: メタンハイドレート, 生産手法, フィールドテスト

Keywords: methane hydrate, production technique, field test

## メタン・エタンハイドレートにおける放射線によるアルコール・アルデヒドの生成効率

### Study on formation efficiency of alcohols and aldehydes in gamma-irradiated methane and ethane hydrates

谷 篤史<sup>1\*</sup>, 樋口 拓弥<sup>1</sup>

TANI, Atsushi<sup>1\*</sup>, HIGUCHI, Takuya<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 阪大理

<sup>1</sup>Sci, Osaka Univ.

ガスハイドレートは、水分子が水素結合により籠（ケージ）を形成し、ゲスト分子を包接してできた結晶である。メタンを主なゲスト分子とする天然ガスハイドレートは、日本近海の海底下にも存在していることが知られている。その生成年代は、例えば、<sup>129</sup>I を用いて推測することが試みられていたが（例えば Fehn et al., 2003）、現在のところよく分かっていない。私たちは、堆積物に含まれる放射性同位体からの自然放射線をガスハイドレートが受けることに着目し、ガスハイドレート内で起きる「化学反応」から直接年代の推定ができないか検討してきた。線照射されたメタンハイドレートにはメチルラジカルが生成する（Takeya et al., 2004）が、天然ガスハイドレートの存在している温度では不安定で、二量化反応によりエタンとなることが報告された（Ishikawa et al., 2007）。その他にも、メタノールやホルムアルデヒドが線照射により生成する（Tani et al., 2011）。これらの化合物の生成量は年代とともに増えると考えられており、生成物の定量分析を行えば天然ガスハイドレートの生成年代の推定が可能かもしれない。その際、年代軸を決める「自然放射線による生成効率」の評価が必要となる。本研究では、メタンハイドレートとエタンハイドレートを対象にし、線照射により生成する化合物の定量分析を行い、放射線量に対する化合物量変化や生成効率の評価、ならびに線量率に対する依存性について検討した。

合成したメタンハイドレートやエタンハイドレートを高圧容器のまま0 で線照射し、減圧により分解させた後の水溶液を計測試料とした。2kGy までの照射量に対して、アルコールもアルデヒドもともに直線的に増加しており、飽和する傾向は見られなかった。生成効率を比較すると、アルコールに比べアルデヒドの方が高く、また、メタン系に比べエタン系の方が高かった。この差は生成メカニズムにおける反応速度に依存しているものと考えられる。発表では、本研究結果を踏まえガスハイドレートの年代推定に対する議論を行う。

キーワード: メタンハイドレート, エタンハイドレート, 自然放射線, ガスクロマトグラフ質量分析, アルコール, アルデヒド

Keywords: methane hydrate, ethane hydrate, radiation, GC-MS, alcohol, aldehyde

## THF ハイドレートのパターン形成及びそのサイズスケールのデジタル画像解析 Pattern formation of tetrahydrofuran hydrate and an image-analysis technique to measure hydrates size scale

村岡 道弘<sup>1\*</sup>, 長島 和茂<sup>1</sup>

MURAOKA, Michihiro<sup>1\*</sup>, Kazushige Nagashima<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 明治大学大学院理工学研究科

<sup>1</sup> Meiji Univ

### 【目的】

海底堆積物中に大量に存在するメタンハイドレートは、巨大な温暖化ガス源として気候変動との関連が注目されている。メタンハイドレートの生成と融解には、メタンの取り込みと放出を伴うため、成長ダイナミクスの理解が極めて重要である。メタンハイドレートは、堆積物中に様々な形状で析出していることが知られている。Malone ら (1985) は、ハイドレートの形状を層状、粒状、樹枝状、塊状の4つに分類した [1]。これらの形状の形成機構に関しては諸説存在するが、推測の域を脱しておらず、未だに確定的な結論は得られていないのが現状である。本研究は、堆積物モデル中における THF (テトラヒドロフラン) ハイドレートの成長実験を行い、これらのパターンを再現することを目的とする。さらにハイドレートのパターンは複雑であり、その形状に関するサイズスケールの解析方法はこれまで確立していない。多様なパターンの形成機構を解明するためには、この解析方法の確立が重要だと考える。そこで本研究では解析方法を考究し、形成したパターンとの比較検討を行うことで、多様なパターンの解析方法の確立を目指す。

【実験】堆積物モデルは、粒径  $2\ \mu\text{m}$  と  $50\ \mu\text{m}$  のガラスビーズの混合物とした。ここで、粒径  $2\ \mu\text{m}$  のビーズと  $50\ \mu\text{m}$  のビーズを重量比 1:1 で混合した。これに化学量論組成の THF 水溶液を混合したものをサンプル溶液とした。ガラスビーズと THF 水溶液は重量比 1:1 (含水比 100%) で混合した。本実験では、一定の温度勾配下で結晶の成長速度  $V$  を任意に制御できる一方向凝固装置を用いた。以上により、成長速度  $V$  を  $0.04\ \mu\text{m/s}$  から  $20\ \mu\text{m/s}$  まで変化させてハイドレートの生成実験を行った。

生成したハイドレートの形状は複雑であり、直径や分布間隔等のサイズスケールを測定することは困難であった。そのため以下の工夫により測定を可能にした。ハイドレートの撮影画像データを 256 階調のグレースケール画像へ変換した。この画像をハイドレート領域が白、堆積物領域が黒になるように白黒 2 値画像へ変換した。2 値化された画像に対して画像解析ソフト Image J の Analyze Particle 機能を使用することによりハイドレートの粒径、粒数の測定を行った [2]。また、ハイドレート領域の面積 (白ピクセルの総数)、堆積物領域の面積 (黒ピクセルの総数) を測定した。以上のデータからハイドレートの粒径や分布間隔を求めるため、個々のハイドレートは直径の等しい円であり、2 次元正方格子状に分布していると単純化してサイズスケールを求めた。この方法の詳細は講演で述べる。

### 【結果・考察】

成長速度  $V$  が変化すると、ハイドレートのパターンは変化した。 $V=0.04\sim 1\ \mu\text{m/s}$  の低速の時、高速の領域と比較して最大のハイドレートが形成した。このパターンが本実験の粒状と比較して極めて大きいことと、ビーズが部分的に取り込まれている (Malone らによる塊状の定義の 1 つ) ことからこのパターンを塊状とみなした。ここから速度が増大した  $V=1\sim 5\ \mu\text{m/s}$  の条件では、ハイドレートのサイズは急激に小さくなり粒状が形成した。更に速度が増大した  $V=10\ \mu\text{m/s}$  以上の高速領域では、ハイドレート領域が観察できない分散状が形成した。以上をまとめると  $V$  の増大と共にハイドレートのサイズは急激に小さくなり、パターンが塊状から粒状、粒状から分散状へと変化した。

前述した解析方法を塊状、粒状、分散状に適用し、ハイドレートの粒径の速度依存性を求めた。 $V$  が増大するとハイドレートの粒径が減少し、 $V=1$  の点で不連続に粒径が減少した。つまり、パターンが塊状から粒状へ遷移する境界で値が不連続に変化した。同様の方法で、分布間隔、粒数の速度依存性も求めた。

以上により塊状、粒状、分散状のパターンを再現することに成功した。さらに形成したハイドレートのパターンについて、2 次元正方格子として単純化することでハイドレートの粒径、分布間隔を測定することに成功した。この測定方法はソフトウェアを使用することで自動化できたので、効率よくサイズスケールの測定ができるメリットを持つ。

[1] R.D. Malone, Gas Hydrate Topical Report, DOE/METC/SP-218, U.S. Department of Energy, April 1985.

[2] Rasband, W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2011.

キーワード: メタンハイドレート, テトラヒドロフラン, パターン形成, 凍上現象, 画像解析  
Keywords: Methane hydrates, Tetrahydrofuran, Pattern formation, Frost heave, image analysis