

MIS027-01

会場:201A

時間:5月22日 14:15-14:30

## 超高分解能地形による日本海東縁上越海盆における表層ガスハイドレート胚胎域のハイドレートマウンド

Ultra high resolution bathymetric map of gas hydrate mounds of shallow gas hydrate areas in Joetsu Basin, Eastern margin

弘松 峰男<sup>1\*</sup>, 町山 栄章<sup>2</sup>, 松本 良<sup>1</sup>

Mineo Hiromatsu<sup>1\*</sup>, Hideaki Machiyama<sup>2</sup>, Ryo Matsumoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻, <sup>2</sup> 海洋研究開発機構高知コア研究所

<sup>1</sup>Earth and Planetary Science, University, <sup>2</sup>Kochi Institute for Core Sample Research

日本海東縁、上越海盆に雁行状に並ぶ海鷹海脚と上越海丘上には直径 300-500m 深さ 30-40m の巨大な凹地 (ポックマーク) が一般的構造方向 NNE-SSW に海脚・海丘上にそれぞれ 2 系統配列する。ポックマークはほぼ同じ規模で比高 20-30m 程度のマウンドを伴い、これらのマウンド上にはしばしばメタンブルームが認められる。これらの特徴的な場所で、超高分解能海底地形データおよびサイドスキャンソナーイメージデータを海洋研究開発機構 (JAMSTEC) の海洋調査船「よこすか」に搭載された AVU「うらしま」を用いて取得した。AUV「うらしま」搭載のナローマルチビームスワップ測深装置は、従来の海上探査システムに比べるとおよそ 8 倍から 10 倍の分解能力を有している。その結果、従来のデータでは不可能であった数十センチ規模の地形解釈が可能となった。マウンド上には深さ数 m の谷 (崖) 地形や直径 10m 程度のクレーターが認められた。超高分解能海底地形データによって特徴的な地形が確認できた場所は、これまでの研究で明らかになっている塊状・脈状のガスハイドレートが確認された場所と一致している。超高分解能海底地形データとサイドスキャンソナーイメージデータによれば、起伏に富んで強反射を示す場所 (タイプ A) と、比較的なだらかな地形と弱反射を示す場所 (タイプ B) に大別できる。起伏に富んで強反射を示す場所は、これまでの ROV 観察で炭酸塩岩とコンクリーションおよびガスハイドレートが確認された場所である。タイプ A マウンドは、ガスハイドレートの生成と濃集が現在活発な場所であると推測される。一方でタイプ B に分類される場所は、タイプ A と比べると深部でのガスハイドレートの生成と表層における濃集が表層地形に十分な影響を及ぼすまでには至っていない未発達な場所と推定される。AUV による超高精度の音響イメージングは、極表層に濃集するガスハイドレート形成と発達システムの研究における大変有効な装置である。

キーワード: ガスハイドレート, 日本海, 地形, うらしま

Keywords: gashydrate, JapanSea, Topography, URASHIMA

MIS027-02

会場:201A

時間:5月22日 14:30-14:45

## 日本海東縁南部上越沖海底メタンハイドレート分布域に見られるガスチムニーの精密地下構造

### High-resolution gas-chimney structures over a marine gas hydrate field off Joetsu, eastern margin of Japan Sea.

佐藤 幹夫<sup>1\*</sup>, 弘松 峰男<sup>2</sup>, 町山 栄章<sup>3</sup>, 松本 良<sup>2</sup>

Mikio Satoh<sup>1\*</sup>, Mineo Hiromatsu<sup>2</sup>, Hideaki Machiyama<sup>3</sup>, Ryo Matsumoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門, <sup>2</sup>東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻, <sup>3</sup>海洋研究開発機構高知コア研究所

<sup>1</sup>GSJ/AIST, <sup>2</sup>Dept. of Earth&Planet. Sci., Univ. Tokyo, <sup>3</sup>Kochi/JAMSTEC

日本海東縁南部の上越沖海域では、海底面及び海底下浅部において活動的なメタンハイドレートシステムとそれに伴う現象が観察されている (Matsumoto et al, 2005, 2009)。ここでは海鷹海脚と上越海丘の2つの高まりの頂部(水深900-1000m)に断層システムに伴って、直径200-500m、比高20-40mのポックマーク及びマウンドが分布している。東京大学の松本教授を中心とする我々のグループでは、2004年より本海域において計量魚探による水中バブル探査、詳細地形調査、地質・地化学調査、地球物理探査、底生生物調査、微生物調査等の総合調査を実施し、マウンドやポックマークの周辺で海水中のガスブルームの存在を発見するとともに、海底観察によって海底に露出するメタンハイドレートを日本周辺海域で初めて確認・採取した。これら一連の調査航海では当初は海底面付近より上部の調査が主であったが、海底面での現象と地質構造との詳細な対比を目的として2007年、2008年、2010年にシングルチャンネル地震探査を、2010年にAUV「うらしま」を用いたマルチビーム高分解能地形探査、サイドスキャンソナー探査、及び表層構造探査(SBP)を実施した。ここでは主としてシングルチャンネル地震探査及びSBP探査の解析結果から、海底面及び海底下浅部において活動的なメタンハイドレートシステムとそれに伴う現象に関連する構造、特に「ガスチムニー」の精密地下構造について報告する。

海鷹海脚、上越海丘とも、近傍で海底面でのガス噴出、メタンハイドレート露出が認められたポックマーク及びマウンドの直下には、海底下深部から海底面に向かう流体の移動を示すと思われる構造である「ガスチムニー」構造が認められた。これらの「ガスチムニー」構造は、海底でのポックマーク及びマウンドの配置と同じ方向(すなわち海鷹海脚では北北東-南南西方向、上越海丘では北東-南西方向)に連続する。また、上越海丘では「ガスチムニー」構造が2列認められるが、これは我々の一連の調査で明らかになったマウンドの配列とも対応している。海鷹海脚、上越海丘ともメタンハイドレートの存在指標であるBSRが認定された。海底下の深度は0.2-0.25秒である。海鷹海脚、上越海丘とも地形、地質構造は非対称な形状を示し、海鷹海脚西縁及び上越海丘南東縁は逆断層の存在が推定される。両者の層序の比較より、上越海丘の形成の方が新しいと思われる。またAUV「うらしま」を用いた高分解能地形及びSBP探査で取得したデータは、シングルチャンネル地震探査で認定した「ガスチムニー」構造がポックマークではなくマウンドの直下に連続していることを示している。また「ガスチムニー」構造は、海底面にまで連続するもの、堆積層に被覆され伏在しているものなどいくつかのタイプのものが認められ、マウンドの成長過程の各段階を示している可能性がある。

キーワード: メタンハイドレート, ガスチムニー, BSR, ポックマーク, マウンド, 日本海

Keywords: methane hydrate, gas-chimney, BSR, pockmark, mound, Japan Sea

MIS027-03

会場:201A

時間:5月22日 14:45-15:00

## 日本海東縁上越海盆における表層型ガスハイドレートの集積とガスハイドレートマウンドの進化

Shallow accumulation of gas hydrates and evolution of gas hydrate mounds, Joetsu Basin, Eastern Margin of Japan Sea

松本 良<sup>1\*</sup>, 棚橋 学<sup>2</sup>, 戸丸仁<sup>1</sup>, 弘松峰男<sup>1</sup>

Ryo Matsumoto<sup>1\*</sup>, MANABU Tanahashi<sup>2</sup>, HITOSHI Tomau<sup>1</sup>, Mineo Hiromatsu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学地球惑星科学専攻, <sup>2</sup> 産総研

<sup>1</sup> Dept of Earth & Planet Sci Univ of Tokyo, <sup>2</sup> AIST

2010年6月のR/V Marion Dufresne 航海MD179では、強力なボックスコア CASQにより、ハイドレートマウンド上から塊状あるいは板状のガスハイドレートや炭酸塩ノジュールを含む長さ2-10mの強く乱された堆積物コアが回収された。このことから、マウンドがガスハイドレートを炭酸塩ノジュールの混合物からなることが確認できた。超長尺のピストンコア CALYPSO はハイドレートと炭酸塩の混合帯を貫ぬくことができず、パイプはしばしばまがったり折れたりした。しかし、マウンドからはなれたメタンフラックスの低い場所では最大40mのコアを回収するほど強力であった。標準的な層序は、(I) 厚さ5-10mの生物擾乱層、(II) 全体の厚さ30-35mで暗灰色の葉理層、生物擾乱層、まれに土石流堆積物の互層、(III) 厚さ5mの塊状層である。I/II, II/IIIのユニット境界の年代を炭素14と火山灰層序の方法で求めると、それぞれ2万年と10万年であった。暗灰色葉理ユニットは、最終氷期最寒期(LGM)や亜間氷期の停滞的な底層水で形成したと考えられる。同年8月、上越ガスハイドレートフィールドではAUV-「うらしま」と「Tuna-Sand」により超高分解能の地形および海底下構造が明らかになった。MBES(マルチナロー)はハイドレートマウンドに2つのタイプがあることを明らかにした。一つは、スムーズな斜面に覆われたお椀を伏せたような形のマウンド、もう一つは、強いパックスキャッターを示すごつごつしたラフな海底面とクレーター状の凹みや外輪山で特徴づけられる。SBP(サブボトム)は海底から30-50mまでの層序を非常に鮮明に示し、その層序はCALYPSOが回収したコアの層序と矛盾しない。ハイドレートマウンドのSBPは、コラム状の音響的透明層を明らかにした。これはハイドレートマウンド中にフリーガスが存在することを示唆する。音響的に透明なコラムは堆積相境界I/IIあるいはII/III付近でストップし、それぞれのコラムの最上部はかたいキャップをもち、いくつかは海底から出現し明瞭なマウンドを作る。以上の観察と考察から以下のようなシナリオが描ける。始めに、深部に由来する熱分解ガスが上昇し海底下120mレベルのBGHS深度付近に深部ガスハイドレートを集積する。ガスハイドレートの形成にはガスと水が必要である。調査海域の堆積物はすぐに水が欠乏してしまい多量の過剰ガスが発生する。過剰なフリーガスもやがて海底から浸透してきた水と反応して浅層ガスハイドレートが完成する。メタンはさらに間隙水中の硫酸と反応してアルカリ度を上げ、結果、炭酸塩の集中的生産が必要となるだろう。このようにして形成されたハイドレート+炭酸塩複合帯が徐々に上昇し、ついに海底に出現。海底へ露出するとただちに溶解を始め、また浮力によって上層することも考えなくてはならない。本研究の中でR/V Marion Dufresne 航海に関わる部分は国のメタンハイドレートプロジェクトMH21の一部として実施された。記して謝意を表する。

キーワード: ガスハイドレート, 日本海東縁, マリオンドフレーヌ, AUV うらしま

Keywords: gas hydrate, Eastern margin of Japan Sea, R/V Marion Dufresne, AUV Urashima

MIS027-04

会場:201A

時間:5月22日 15:00-15:15

## 日本海，上越沖 MD10-3312 コアに記録された最終氷期以降の環境変動 Environment changes since the Last Glacial time deduced from MD10-3312 core off Joetsu, Japan Sea

公文 富士夫<sup>1\*</sup>, 栗山 学人<sup>2</sup>, 松本 良<sup>3</sup>  
Fujio Kumon<sup>1\*</sup>, Manato Kuriyama<sup>2</sup>, Ryo Matsumoto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 信州大学理学部, <sup>2</sup> 信州大学理学部, <sup>3</sup> 東京大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻

<sup>1</sup>Faculty of Science, Shinshu University, <sup>2</sup>Faculty of Science, Shinshu University, <sup>3</sup>Earth and Planetary Sci., Tokyo Univ.

2010年6月に日本海で実施されたMD179航海によって、上越沖の小さなリッジ(水深1026m)で採取されたMD10-3312コアは、近隣のメタン・ガスハイドレートの活動が活発な場の対照となる非活動域の環境変動を解明する目的のサイトで採取されたものである。本研究の目標は、1cmごとの短い間隔(高時間分解能)で、有機炭素量(TOC)・全窒素量(TN)を測定し、日本海における過去の生物生産性およびそれを支配した気候・環境要因とその変動史を解明することである。

コア試料は全長31.14mで、挟在する指標テフラの年代から求められた堆積速度(25cm/1000年)を用いて深度を年代に変換した。最下部は約12.5万年前に達するが、現時点では7.6万年前から現在までのTOC・TN含有量の経年的変動を1試料おき(80年ごと)に明らかにすることができている。分析結果をTOC含有量(率)で代表させて述べると、次のようになる。TOCは全体としては0.6%程度から2%程度の範囲で準周期的に変動している。7.6~6.9万年前の1~2%の範囲で大きな変動を示す時期、6.9~5.9万年前および2.9~1.4万年前の1%以下の低い値で推移する時期、5.9~2.9万年前の1.0~1.6%の範囲で周期的に変動を繰り返す時期、1.4~1.0万年前の急激な増加期、1万年前以降の1.6~2.0%の範囲で緩やかに変動する時期が区別できる。

TOCの経年変動記録は、グリ-ンランド氷床の酸素同位体比変動記録とよく一致する。数万年の長周期の変動のみならず、数百年~数千年周期のD-Oサイクルのオーダーでも対応関係が認められる。MD10-3312コアの年代精度はまだ十分に高いとは言えないが、ほぼ年代的な対応関係があるのみならず、例えばGIS12や14に見られる左下がりの特徴にいたるまで、細部まで良く似ていることが注目される。また、ヤンガードリアスの寒冷期も、TOC増加期の途中に見られる約1.2万年前の小さな減少期として認定できる。これらの事実は、日本海におけるTOC変動(生物生産性の増減)が、北大西洋域の気温変動と同調して、周北極圏の大気循環に支配された気温の変動に大きく影響されたことを示唆している。

また、日本海堆積物は明暗の縞を繰り返すことで特徴づけられるが(Tada et al., 1999)、暗色層には2つのタイプが区別された。おもに最寒冷期(MIS2)に発達するTOC含有量の少ない暗色層と、冷涼期(MIS3~5など)に見られるTOC含有量の多い暗色層とである。暗色層には薄層理を顕著に示すものとそうでないものもあり、海水準変動に結びついて環境の枠組みが大きく変わることに対応して、「暗色層」を形成するメカニズムが異なっていた可能性を示唆する。なお、MD179航海はプロジェクトMH21の支援を受けて実施された。

キーワード: 環境変動, 日本海, MD10-3312 コア, 全有機炭素量, MH21, ガスハイドレート

Keywords: Environment change, Japan Sea, MD10-3312 core, total organic carbon, MH21, gas hydrate

MIS027-05

会場:201A

時間:5月22日 15:15-15:30

## MD 179 航海により採取された長尺コアの地球化学的研究 Geochemical Investigation of long core collected by MD179 Cruise

荻原 成騎<sup>1\*</sup>, 松本良<sup>1</sup>

Shigenori Ogiwara<sup>1\*</sup>, Ryo Matsumoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東大地球惑星

<sup>1</sup>Earth & Planetary Sci., Univ. of Tokyo

2010年6月に日本海にて行なわれたMD179航海にて採取した二本の長尺コア(3304及び3312)について、堆積物中の全硫黄量、硫黄同位体組成、遊離硫黄(S<sub>0</sub>)、間隙水中の硫酸イオンの硫黄同位体組成、及びバイオマーカー分析などの結果をもとに、堆積環境の変遷について議論する。

(1) 遊離硫黄S<sub>0</sub>は、凍結乾燥した堆積物試料から溶媒にて抽出後、濃縮、STDとともにGC/MSに導入した。遊離硫黄は、イオン化時に一般の有機物と同様に開裂を生じる。開裂しなかった親イオンを含め、7つのイオンを測定し、STDと比較することによって、遊離硫黄量を定量した。この手法では数ppmから数千ppmまでの遊離硫黄量を定量できる。内部標準の添加によって、希釈の誤差が生じない手法であり、精度を落とさずに広いダイナミックレンジを持つのが特徴である。

3304堆積物試料における遊離硫黄量の深度分布の分析結果から、SMI以深においても、遊離硫黄が存在することが明らかになった。SMI以深に硫酸イオンが存在しないと考えた場合には、硫酸還元菌(SRB)が遊離硫黄を用いて活動している可能性がある。即ち、SMI以深においても、SRBがメタン酸化古細菌(ANME)と共生して、嫌氣的メタン酸化を行なっている可能性がある。そもそも遊離硫黄の起源については諸説あるが、高校化学で教えているような単純な反応が間隙水中で生じていると考えると分かりやすい。 $2HS_{0} + SO_{4}^{2-} \rightarrow 3S + 2H_{2}O$  SMI以深において、SRBが遊離硫黄を消費していると考えれば、遊離硫黄の深度分布(深度とともに減少)は旨く説明できる。

(2) 硫黄同位体の迅速分析装置を立ち上げ、MD179試料について分析を行なった。これは、試料をFlash-EA(ThermoFinnigan社製)にて亜硫酸ガスとし、Delta-pulas質量計にて、同位体測定する装置である。標準試料(パライト)の分析ではsigma = 0.2‰以下であった。

この手法で必要な硫黄はSとして0.05mgであり、これは海水1ml以下に相当する。そこで、3304、3312の間隙水について、硫酸イオンの硫黄同位体分析を行なった。間隙水8から10mlを円沈管に取り、5%BaCl<sub>2</sub>溶液1mlを添加、一晚熟成させた後、蒸発乾固、蒸留水にて2度洗浄(塩抜き)した後、蒸発乾固した。

この試料を今回立ち上げたシステムで分析した結果(3312)を、硫酸イオン濃度と比較した。ここでは表層からSMIに向かって流砂イオンの減少が綺麗に分析された。硫黄同位体組成は、表層の15‰程度から、深度200cmにおける30‰まで、200cmで15‰増加していることが示された。今後、各深度における堆積物中の硫化鉄硫黄同位体組成を分析/比較することで、各深度で行なわれているSRBの活動とSMIで行なわれている嫌氣的メタン酸化を定量的に評価できる可能性がある。

(3) バイオマーカー分析: 凍結乾燥した試料から溶媒(DCM:MeOH/93:7)にて抽出、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分画後、炭化水素画分についてGC/MS分析を行なった。本報告では、代表的な酸化還元指標であるPrisane/Phytane比(Pr/Ph)と嫌氣的メタン酸化の指標であるPentamethylcosane(PMI; ANME起源)の深度分布を議論する。

Pr/Ph比は、3以上が酸化的、0.6以下が強い還元環境を示す。3312においては、表層(100cm以浅)とTL-1の上部がPr/Ph比3を超えた値を示した。分析からはTL-1の一部が酸化的環境で堆積した可能性を示した。この結果はTL-1の成因を議論するうえで非常に重要な情報であり、Homohopane Indexなど他の酸化還元指標についても確認を行なう必要がある。PMI値については、TL-1で立ち上がり認められた。PMIを嫌氣的メタン酸化の指標として用いた場合、現在のSMI深度(4mちょい下)から推定される嫌氣的メタン酸化活動とは非整合的結果となった。

発表では、他のバクテリア、アーキア指標と比較するとともに、個別炭素同位体組成の分析結果を加えて議論する。

キーワード: 黒色頁岩, バイオマーカー, 硫黄同位体, 遊離硫黄

Keywords: black shale, biomarker, sulfur isotope, elemental sulfur

MIS027-06

会場:201A

時間:5月22日 15:30-15:45

## 日本海東縁域より得られた海底表層土の土質特性 Soil properties of sea-bottom sediments in the Eastern Margin of Japan Sea

片岡 沙都紀<sup>1\*</sup>, 山下 聡<sup>2</sup>, 川口 貴之<sup>1</sup>, 松本 良<sup>3</sup>

Satsuki Kataoka<sup>1\*</sup>, Satoshi Yamashita<sup>2</sup>, Takayuki Kawaguchi<sup>1</sup>, Ryo Matsumoto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 函館工業高等専門学校, <sup>2</sup> 北見工業大学, <sup>3</sup> 東京大学

<sup>1</sup>Hakodate National College of Technology, <sup>2</sup>Kitami Institute of Technology, <sup>3</sup>University of Tokyo

ガスハイドレートは次世代のエネルギー資源として注目されている一方で、主成分であるメタンガスは二酸化炭素の約20倍もの温室効果をもつガスであるため、海底表層に分布するガスハイドレート（表層型ガスハイドレート）の地球温暖化に伴う海水温の上昇による解離やエネルギー資源としての採取時の遺漏などによって、メタンガスが海水中さらには大気中に放出され、更なる地球温暖化と、それに伴う海水レベルの上昇や気候の不安定化などを引き起こす可能性がある。加えて、ガスハイドレート賦存域はプレートの境界付近に多く分布しているため、地震活動による海底地すべりなどによって、ハイドレート賦存地盤が崩壊し、海底表層のガスハイドレートが解離することも考えられる。このように、表層型ガスハイドレート賦存地盤は環境への影響が懸念されているが、表層型ガスハイドレート含有域における調査は非常に少ない。そこで本研究では日本海東縁域に着目し、海底堆積土の各種物理、力学試験を行い、ガスハイドレートの有無による堆積土の物理的性質や力学的特性の共通点や相違点を明らかにした。さらに、ガスハイドレート賦存地盤より採取した堆積土試料の乱れに伴う力学特性の変化を明らかにした。

試験結果から、ガスハイドレートを含有している地盤より採取した堆積土では、ガスハイドレートが存在していない地盤の試料に比べて強度が堆積深度に依存せず低い値を示した。この原因として、海底下部からのガスや水の湧出による地盤の攪乱と、試料採取時の応力解放が関係しているものと考えられた。

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）の一環として実施されたものである。

キーワード: 海底堆積土, 力学的性質, ガスハイドレート

Keywords: Sea-bottom sediment, mechanical properties, gas hydrate

MIS027-07

会場:201A

時間:5月22日 15:45-16:00

## 深海 1000m における TDR 法を用いたガスハイドレート含有堆積物中のガス量の見積り

### Estimate gas mass in sea floor with gas hydrate by Time Domain Reflectometry(TDR) method

落合 博之<sup>1\*</sup>, 登尾 浩助<sup>1</sup>, 松本 良<sup>2</sup>, 町山 栄章<sup>3</sup>

Hiroyuki Ochiai<sup>1\*</sup>, Noborio Kosuke<sup>1</sup>, Matsumoto Ryo<sup>2</sup>, Machiyama Hideaki<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 明治大学, <sup>2</sup> 東京大学, <sup>3</sup> 海洋研究開発機構

<sup>1</sup>Meiji University, <sup>2</sup>University of Tokyo, <sup>3</sup>JAMSTEC

As for the carbon dioxide generated from the natural gas, 20-30% of the carbon dioxide generated from coal and the oil that burns to obtain the same calorie is also few, and the carbon dioxide reduction is expected. The gas hydrate is an ice solid material that consists of the natural gas (methane) and the water molecule. It is paid attention as new natural gas resources in recent years. In many cases, it is thought that the deposit consists of the deposit particle and interstitial water. However, the methane flux from the depth that by the way of the gas chimney and the fracture is large, and there is a possibility including a free gas in the deposit that accumulates the gas hydrate in the superficial deposit though the marine sediment. As for Matsumoto and others (2009), it thought the cause to be free gas distribution that existed in the deposit by finding P wave propagation speed of 100m under bottom of the sea to be an abnormally small (1.0-1.3km/sec) from depth of the time of gas hydrate BSR and the heat flow of the sea area. The existence of a free gas in the deposit leads to understanding the mechanism of the gas hydrate accumulation in the superficial deposit. However, it is difficult to estimate the amount of the gas only from the velocity anomaly accurately because it is thought that there is no linear relationship between the speed and the amount of the gas, and the speed decreases remarkably by very small amount gas. Then, it was tried to apply TDR (Time Domain Reflectometry) method, which is used by measuring the water content of the farmland, to estimate the amount of the gas in the present study. In the experiment, the estimate of the amount of the gas in the bottom of the sea deposit is done by using the Time Domain Reflectometry (TDR) method. The TDR method presumes the dielectric constant of the soil by using the wave velocity of the electromagnetic radiation, and obtains the soil water content(=liquid phase rate) there. The dielectric constant is different in each material, about water is 80 and the soil are 3-9 and air is 1, and ice is 4.2. The sediment core of a constant amount is taken from bottom of the sea, the dry density and the particle density of the soil are measured in a laboratory. Then the amount of solid phase rate is estimated. 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 TDR probe is used 2 stainless rods of 300mm long, 10mm across, and 100 mm apart. The measurement of the dielectric constant by the TDR method attenuates in the probe terminal reflection strength of the electromagnetic radiation, and becomes impossible to measure in measuring the solution that the electrical conductivity is very high like seawater it. For this case, the measurement of the dielectric constant by the TDR method becomes impossible. Then, the rod was covered with the heat-shrinkable tubing and the electromagnetic radiation was prevented being attenuated in the TDR probe by film in the present study as shown by Moret-Fernandez (2007). As a result, it succeeded in the suppression of the attenuation of reflection strength of the electromagnetic radiation, and the measurement of the relative permittivity in seawater became possible.

キーワード: TDR 法, 比誘電率, 気相率, 乾燥密度, 土粒子密度

Keywords: Time Domain Reflectometry, dielectric constant, gas phase rate, bulk density, particle density

MIS027-08

会場:201A

時間:5月22日 16:00-16:15

## 日本海上越沖ガスハイドレート中の炭化水素ガス組成および同位体比 Molecular and isotopic compositions of gas hydrate-bound hydrocarbons retrieved from off Joetsu, Japan Sea

八久保 晶弘<sup>1\*</sup>, 戸丸 仁<sup>2</sup>, 松本 良<sup>2</sup>  
Akihiro Hachikubo<sup>1\*</sup>, Hitoshi Tomaru<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

Gas hydrates are crystalline clathrate compounds composed of water and gas molecules that are stable at low temperature, high partial pressure of each gas component, and high gas concentration. Recently, natural gas hydrates were obtained at the Umitaka Spur and the Joetsu Knoll on the eastern margin of the Japan Sea (Matsumoto *et al.*, 2009; Hiruta *et al.*, 2009). We investigated the molecular and stable isotope compositions of hydrate-bound gas and dissolved gas in pore water in sediments of these areas. The purpose of this study is to clarify the gas origin and to understand the migration system of the shallow gas hydrate accumulation in this area. Hydrate-bearing sediment cores were retrieved during the cruise onboard *R/V Marion Dufresne* in June 2010. The Calypso piston coring system enabled us to take long sediment cores (up to 40m). Hydrate-bound hydrocarbons are primarily thermogenic at the Umitaka spur ( $C_1$   $\delta^{13}C$ : -36 permil-VPDB,  $C_1$   $\delta D$ : -165 permil-VSMOW), on the contrary, those at the Joetsu knoll (about 30m depth from the sea floor) partly contain microbial methane because  $^{13}C$  and deuterium are both depleted ( $C_1$   $\delta^{13}C$ : -55 permil-VPDB,  $C_1$   $\delta D$ : -194 permil-VSMOW) and close to the field of microbial methane via  $CO_2$  reduction. Depth profiles of methane in sediment showed the minimum depth in  $\delta^{13}C$ , corresponded to the SMI depth where hydrogen sulfide was concentrated. Methane concentration in sediment increased drastically beneath the depth of SMI.  $\delta^{13}C$  of methane increased slightly along with depth, whereas  $\delta D$  of methane decreased. Thermogenic ethane and propane are detected both in hydrate-bound gas and dissolved gas in pore water. Heavy propane ( $\delta^{13}C$ : +5 permil-VPDB) indicated its microbial oxidation. The molecular composition of thermogenic ethane in hydrocarbons was relatively high at the gas hydrate sites, whereas microbial ethane is dominant in the peripheral area. High concentration of neopentane (2,2-dimethylpropane) was detected in the dissolved gas around the depths of gas hydrate at the both sites of Umitaka Spur and Joetsu Knoll. Since neopentane cannot be engaged to the crystallographic structure I of gas hydrate, it might be discharged from the hydrate crystal at the formation process and remained in the sediment.

This study was supported by the MH21 Research Consortium for Methane Hydrate Resources in Japan.

Hiruta, A., G.T. Snyder, H. Tomaru, R. Matsumoto (2009) Geochemical constraints for the formation and dissociation of gas hydrate in an area of high methane flux, eastern margin of the Japan Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **279**, 326-339, doi:10.1016/j.epsl.2009.01.015.

Matsumoto, R., and 28 others (2009) Formation and collapse of gas hydrate deposits in high methane flux area of the Joetsu Basin, eastern margin of Japan Sea. *J. Geogr.*, **118**(1), 43-71.

キーワード: ガスハイドレート, 安定同位体, 日本海  
Keywords: gas hydrate, stable isotope, Japan Sea



MIS027-09

会場:201A

時間:5月22日 16:30-16:45

## サハリン沖LV47およびLV50海底表層ガスハイドレート含有コア間隙水中のイオン および元素濃度変化の挙動 Changes in concentrations of ions in pore waters of LV47 and LV50 subsurface sediment cores from offshore Sakhalin

南 尚嗣<sup>1\*</sup>, 八久保 晶弘<sup>1</sup>, 山下 聡<sup>1</sup>, 巽 和也<sup>1</sup>, 森脇 友裕<sup>1</sup>, 坂上 寛敏<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>

Hirotsugu Minami<sup>1\*</sup>, Akihiro Hachikubo<sup>1</sup>, Satoshi Yamashita<sup>1</sup>, Kazuya Tatsumi<sup>1</sup>, Tomohiro Moriwaki<sup>1</sup>, Hirotohi Sakagami<sup>1</sup>,  
Nobuo Takahashi<sup>1</sup>, Hitoshi Shoji<sup>1</sup>, Young, K. Jin<sup>2</sup>, Anatoly Obzhirov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 北見工大, <sup>2</sup> 韓国極地研究所, <sup>3</sup> ロシア科学アカデミー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>V.I. Il'ichev Pac. Ocean. Inst. FEB RAS

The Sakhalin Slope Gas Hydrate Project is an international collaboration effort among scientists from Japan, Korea and Russia to investigate on natural gas hydrates accumulated on a continental slope offshore Sakhalin Island. From July to August of 2009 and June of 2010, field operations of SSGH-09 and SSGH-10 projects were conducted as the 47th and 50th cruises of R/V Akademik M.A. Lavrentyev. Gas hydrate-bearing and -free sediment cores were retrieved using steel gravity- and hydro- corers. The sediment pore water was obtained onboard by using a squeezer designed and constructed at Kitami Institute of Technology. The ionic compositions (chloride, sulfate, hydrogen carbonate, calcium etc.) in sediment pore- and seawater samples were compared to figure out the geochemical characteristics of the cores.

The concentration-depth profiles of sulfate in pore water samples have inverse correlations with those of methane in the pore water. The anaerobic bacterial oxidation of methane is responsible for the phenomena. The depths of sulfate-methane interface (SMI) are 0.4-0.8 mbsf for the gas hydrate-bearing LV47-24HC, LV50-29HC, LV50-31HC and LV50-33HC cores and 0.5-4.0 mbsf for the other gas hydrate-free (by visual observation) cores. The SMI is not observed for the reference LV47-33HC core.

Twenty cores showed the linear depth-profiles of the concentrations of sulfate in the pore waters until SMI whereas ten cores showed the concave up profiles for LV47 and LV50 cores. The possible increase of the methane flux might be thought to form the concave up profiles. The further investigations/discussions will be presented.

キーワード: ガスハイドレート, 間隙水, 化学分析, イオン, オホーツク海

Keywords: gas hydrate, pore water, chemical analysis, ions, Sea of Okhotsk

MIS027-10

会場:201A

時間:5月22日 16:45-17:00

## 日本海東縁における間隙水の地化学分析から見る堆積物中での生物化学反応の変化 Pore water geochemistry associated with biogeochemical processes in shallow sediments in the Japan Sea

戸丸 仁<sup>1\*</sup>, 村松 康行<sup>2</sup>, 安齋 博哉<sup>2</sup>, Snyder Glen<sup>3</sup>, 八久保 晶弘<sup>4</sup>, 柳川 勝紀<sup>1</sup>, 松本 良<sup>1</sup>

Hitoshi Tomaru<sup>1\*</sup>, Yasuyuki Muramatsu<sup>2</sup>, Hiroya Anzai<sup>2</sup>, Glen Snyder<sup>3</sup>, Akihiro Hachikubo<sup>4</sup>, Katsunori Yanagawa<sup>1</sup>, Ryo Matsumoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻, <sup>2</sup> 学習院大学理学部化学科, <sup>3</sup> ライス大学地球科学科, <sup>4</sup> 北見工業大学未利用エネルギー研究センター

<sup>1</sup>University of Tokyo, <sup>2</sup>Gakushuin University, <sup>3</sup>Rice University, <sup>4</sup>Kitami Institute of Technology

Pore waters were collected from the shallow sediments along the eastern margin of the Japan Sea during the intensive piston coring expedition by R/V Marion Dufresne in 2010 (MD179 Japan Sea Gas Hydrates). Samples were collected from the high methane potential area off Joetsu, Niigata (Umitaka Spur and Joetsu Knoll region) where shallow-deep gas hydrate system has been developed, from the central Toyama Trough, west of Sado Island, from the ridge flank, southwest of the Henashi-zaki Peninsula, near the Tsugaru Strait, and from the west of Okushiri Island. Concentrations of alkalinity, H<sub>2</sub>S, major anions and cations, and delta<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> values were preliminary analyzed in order to assess the biogeochemical processes associated with shallow diagenesis of organic matter, i.e. solid organic matter in sediment and methane dissolved in pore water. Concentrations of dissolved sulfate, an important oxidant for organic matter oxidation near the seafloor, decrease linearly to ~0 mM in the upper 2 to 10 m below seafloor (mbsf) at all sites, indicating upward methane flux is generally high in the entire research area including the sites away from gas venting/gas hydrate occurrences. Alkalinity is an indicative of products from organic matter oxidation, increasing rapidly downward to the SMI. H<sub>2</sub>S is also produced during organic matter oxidation, increasing up to 5 mM near the SMI. Concentrations of Ca and Mg simultaneously decrease with depth due to carbonate precipitation that is encouraged by alkalinity increase. delta<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> values show negative peaks of 0 to -20 per-mil around the SMI, <sup>13</sup>C-depleted methane from deep sediments is responsible mainly for organic matter oxidation at the SMI.

There are two modes of organic matter oxidation (sulfate reduction) between the seafloor and SMI; ordinary oxidation of sedimentary organic matter and anaerobic oxidation of methane. Because 1 mole sulfate reduction results in 2 moles alkalinity increase in the former state and results in 1 mole increase in the latter state, gradient of sulfate reduction vs. alkalinity increase that is compensated with Ca and Mg changes can point to the mode of organic matter oxidation. Our results indicate that the ordinary oxidation of sedimentary organic matter is dominant just below the seafloor (DeltaSO<sub>4</sub><~10 mM), and the anaerobic oxidation of methane thereafter. Degradation of organic matter in the shallow sediments is a result of combined biogeochemical processes and plays an important role in shallow carbon cycle system in marine environments.

This research is supported by MH21 Research Consortium JAPAN.

キーワード: 間隙水, ガスハイドレート, 日本海

Keywords: pore water, gas hydrate, Japan Sea

MIS027-11

会場:201A

時間:5月22日 17:00-17:15

## 硫酸塩-メタン境界以深で起こる嫌氣的メタン酸化反応の熱力学 Thermodynamic control on anaerobic oxidation of methane below the sulfate-methane interface

柳川 勝紀<sup>1\*</sup>, 戸丸 仁<sup>1</sup>, 鈴木 庸平<sup>2</sup>, 今野 祐多<sup>2</sup>, 八久保 晶弘<sup>3</sup>, 砂村 倫成<sup>1</sup>, 松本 良<sup>1</sup>

Katsunori Yanagawa<sup>1\*</sup>, Hitoshi Tomaru<sup>1</sup>, Yohey Suzuki<sup>2</sup>, Uta Konno<sup>2</sup>, Akihiro Hachikubo<sup>3</sup>, Michinari Sunamura<sup>1</sup>, Ryo Matsumoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学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地圏資源環境研究部門, <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 Sci., Univ. of Tokyo, <sup>2</sup>AIST, <sup>3</sup>NER, Kitami Institute of Technology

海底下から供給されるメタンの8割以上は、微生物活動によって消費されている。その反応は嫌氣的メタン酸化 (Anaerobic Oxidation of Methane, AOM) と呼ばれ、硫酸塩が酸化剤として、メタンが酸化されている ( $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$ )。AOMは、単一の微生物により行われる反応ではなく、二種類の微生物による複合的な反応であり、嫌氣的メタン酸化古細菌 (ANME) がメタンの酸化を担い、硫酸還元菌がメタン酸化の副産物を用いて硫酸還元を行っていると考えられている。すなわち、嫌氣的メタン酸化は硫酸塩の存在する条件で進行すると考えられるが、嫌氣的メタン酸化古細菌の主要な構成群である ANME-1 は硫酸塩-メタン境界深度 (Sulfate-Methane Interface, SMI) より下層において優占することが最近の研究で報告されている。本研究では、日本海上越沖のメタンハイドレート胚胎堆積物を対象に、微生物の分布と間隙水化学解析結果を比較し、両者の関係性から、未培養微生物である ANME の生理学的性質について熱力学的、反応速度論的考察を行った。ANME-1 の生息する SMI 以深の堆積物でも硫酸は存在し続けており、AOM は熱力学的にも反応速度論的にも好ましい環境であった。しかしながら、ANME-1 は硫酸還元菌との共生をせずに単独で存在していることが顕微鏡観察から明らかになり、メタン酸化と硫酸還元反応とのカップリングがないことが推測された。こうした条件下では、環境中の水素濃度を基に予測すると、硫酸還元非依存的嫌氣的メタン酸化反応よりも水素と二酸化炭素からのメタン生成の方が熱力学的に有利であることが示唆された。

本研究は MH21 からの研究委託を受け実施された。

キーワード: 嫌氣的メタン酸化古細菌 (ANME), 嫌氣的メタン酸化 (AOM), ガスハイドレート, 日本海

Keywords: archaeal methanotroph (ANME), anaerobic oxidation of methane (AOM), gas hydrate, Japan Sea

MIS027-12

会場:201A

時間:5月22日 17:15-17:30

## 天然ガスハイドレートの分解水に含まれる微量揮発性有機化合物の分析 Analysis of volatile organic compounds in the dissociated water of gas hydrate recovered from Joetsu Basin

谷 篤史<sup>1\*</sup>, 山本 直弥<sup>1</sup>, 樋口 拓弥<sup>1</sup>, Hailong Lu<sup>2</sup>, 八久保 晶弘<sup>3</sup>, 松本 良<sup>4</sup>

Atsushi Tani<sup>1\*</sup>, Naoya Yamamoto<sup>1</sup>, Takuya Higuchi<sup>1</sup>, Hailong Lu<sup>2</sup>, Akihiro Hachikubo<sup>3</sup>, Ryo Matsumoto<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学 大学院理学研究科, <sup>2</sup>National Research Council Canada, <sup>3</sup> 北見工業大学, <sup>4</sup> 東京大学 大学院理学系研究科  
<sup>1</sup>Sci., Osaka Univ., <sup>2</sup>National Research Council Canada, <sup>3</sup>Kitami Inst. Tech., <sup>4</sup>Sci., Univ. Tokyo

Radiation-induced radicals and further radical reactions in gas hydrate were investigated by electron spin resonance (ESR) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Although methyl radical is the most stable radical in methane hydrate, it cannot survive in the pressure and temperature condition of natural gas hydrate occurrence. Recently our studies revealed that methanol and formaldehyde were formed in methane hydrate by gamma-ray irradiation (Tani et al., 2008; Tani et al., 2010). Therefore, we conjecture that these compounds might be also formed by natural radiation and have been accumulated in natural gas hydrate after formation of gas hydrate. To test this hypothesis, we analysed volatile organic compounds (VOCs) in the dissociated water of natural gas hydrates.

Investigation of gas hydrate was carried out at Umitaka Spur and Joetsu Knoll, in Joetsu Basin, eastern margin of the Sea of Japan during MD179 cruise in 2010. Gas hydrate samples were recovered from 4 sites and kept at 77 K in liquid nitrogen. We selected one massive gas hydrate sample for this study to avoid contamination of pore water. After the sample broken, several pieces of gas hydrate were picked up and dissociated in a glass vial. The headspace gas from the dissociated water was analyzed by GC-MS. Both methanol and ethanol were detected. The successful detection of methanol from natural gas hydrate might be a positive signal for the determination of the age of hydrate formation.

This research is supported by MH21 Research Consortium JAPAN.

キーワード: ガスハイドレート, 上越海盆, 揮発性有機化合物, メタノール, 自然放射線, 生成年代

Keywords: gas hydrate, Joetsu Basin, volatile organic compounds, methanol, natural radiation, formation age

MIS027-13

会場:201A

時間:5月22日 17:30-17:45

## 海底堆積物の間隙水に含まれる微量揮発性有機化合物の分析 Analysis of volatile organic compounds in the pore water from Joetsu Basin, eastern margin of the Sea of Japan

山本 直弥<sup>1\*</sup>, 樋口 拓弥<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>

Naoya Yamamoto<sup>1\*</sup>, Takuya Higuchi<sup>1</sup>, Atsushi Tani<sup>1</sup>, Katsunori Yanagawa<sup>2</sup>, Hitoshi Tomaru<sup>2</sup>, Yasuyuki Muramatsu<sup>3</sup>, Ryo Matsumoto<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>Sci., Osaka Univ., <sup>2</sup>Sci., Univ. Tokyo, <sup>3</sup>Sci., Gakushuin Univ.

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ある。主成分がメタンであるため、メタンハイドレートとも言われる。日本近海の高海底下にも存在していることが確認されており、天然資源としての活用に期待が集まっているが、天然ガスハイドレートがいつ生成・分解されるのかといった生成史に関する研究は少ない。我々は、天然ガスハイドレートが海底堆積物とともに存在していることに着目し、堆積物に含まれる放射性同位体からの自然放射線により何らかの反応が起こっているのではないかと考え、研究を進めてきた。Tani et al.(2008) や谷ら (2010) は、放射線を受けたメタンハイドレートにおいて、メタノールとホルムアルデヒドが主に生成することを明らかにした。こうして生成される有機化合物は年代とともに蓄積されていくと予想され、その定量評価が天然ガスハイドレートの生成年代推定の1つの指標になりうると考えている。年代を推定する際、天然ガスハイドレート生成時に環境から取り込まれる初期量もあわせて評価する必要がある。しかし、海底堆積物の間隙水におけるメタノールやホルムアルデヒドの分布は明らかではない。本研究では、2010年に行われたMD179航海において得られた海底堆積物を試料とし、その間隙水試料に含まれるメタノールやホルムアルデヒドを計測、高海底下の環境における分布を調べた。

上越沖の高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。メタノールおよび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。メタノールと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、間隙水中に含まれる濃度を評価した。

予察的な結果では、メタノールは高海底面直下で1-2  $\mu$  M、高海底面から30 mでは10-20  $\mu$  Mの濃度となった。一方、ホルムアルデヒドは高海底面直下で0.5-1  $\mu$  M、高海底面から30 mで1-2  $\mu$  Mの濃度となった。メタノール、ホルムアルデヒドともに高海底面より深くなると濃度が増加すること、その増加量はメタノールでは約10倍、ホルムアルデヒドでは約2倍と大きく異なることが示された。この結果から、天然ガスハイドレートが生成した深度により、ハイドレートに含まれるメタノールやホルムアルデヒドの初期量に差があると予想される。ハイドレート生成時に間隙水からハイドレートに取り込まれるメタノールやホルムアルデヒドの量を評価するためには、これらの分配係数が必要となる。今後、分配係数を求め、天然ガスハイドレート生成時に含まれるメタノールやホルムアルデヒドの初期量を評価することで、生成年代の推定につなげていきたいと考えている。

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, ガスクロマトグラフ質量分析, 揮発性有機化合物

Keywords: pore water, gas hydrate, Joetsu Basin, GC-MS, volatile organic compounds

MIS027-14

会場:201A

時間:5月22日 17:45-18:00

## 放射線を受けたCO<sub>2</sub>ハイドレートにおけるラジカルの反応温度によって変化する生成物

### Radiation-induced radical reactions at different temperatures in CO<sub>2</sub> hydrate

大島 基<sup>1\*</sup>, 谷篤史<sup>1</sup>, 北野勝久<sup>2</sup>, 菅原武<sup>3</sup>, 大垣一成<sup>3</sup>

Motoi Oshima<sup>1\*</sup>, Atsushi Tani<sup>1</sup>, Katsuhisa Kitano<sup>2</sup>, Takeshi Sugahara<sup>3</sup>, Kazunari Ohgaki<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学大学院理学研究科, <sup>2</sup> 大阪大学大学院工学研究科, <sup>3</sup> 大阪大学大学院基礎工学研究科

<sup>1</sup>Science, Osaka Univ., <sup>2</sup>Engineering, Osaka Univ., <sup>3</sup>Engineering Science, Osaka Univ.

CO<sub>2</sub> hydrate is one of clathrate hydrates, which is composed of water molecules encaging CO<sub>2</sub> molecules, and stable at atmospheric pressure below 220 K. It has been suggested that CO<sub>2</sub> hydrate exists in Okinawa Trough (Konno et al., 2006) and Martian surface (Max and Stephen, 2001). Natural CO<sub>2</sub> hydrate will have been constantly irradiated by natural radiation from sediments, and radicals will have been induced by the radiation and reacted in CO<sub>2</sub> hydrate.

In the case of CH<sub>4</sub> hydrate, methyl radicals are mainly formed by gamma-rays at 77 K (Takeya et al., 2004). Since they are not stable over 200 K, no radicals remain and radical reactions occur in CH<sub>4</sub> hydrate. Methanol, formaldehyde, and ethane are main products in these reactions (Ishikawa et al., 2007; Tani et al., 2010). In the case of CO<sub>2</sub> hydrate, HOCO radicals were observed after gamma-ray irradiation at 77 K and decayed over 130 K. Analysis of the dissociated water by ion chromatography showed that a little amount of formic acid was formed (Tani et al., 2008). These results suggest that main radical reaction may change if gas hydrate is irradiated at different temperatures because radiation-induced radicals become stable below a certain temperature.

In this study, we investigated the compounds formed by radical reactions in CO<sub>2</sub> hydrate after gamma-irradiation at 77, 195, and 273 K. The thermal stabilities of the induced-radicals have been investigated by electron spin resonance (ESR). The dissociated water of irradiated CO<sub>2</sub> hydrate has been measured by ion chromatography. HOCO radicals and H atom are observed at 120 K in irradiated CO<sub>2</sub> hydrate. HOCO radicals disappeared within 20 min at 195 K, though 80% of HOCO radicals remained after 6 hours at 120 K. H atoms were not observed at 130 K. As well as formic acid, oxalic acid has been newly observed in the dissociation water. The amounts of formic acid and oxalic acid were changed by temperature history of radical. Especially, the amount of oxalic acid increased with temperature. They may be partially caused by the decay processes of the radicals in CO<sub>2</sub> hydrate.

キーワード: CO<sub>2</sub> ハイドレート, ラジカル, カルボン酸, 放射線, 電子スピン共鳴法 ( ESR ), イオンクロマトグラフ

Keywords: CO<sub>2</sub> hydrate, Radicals, Carboxylic acid, Radiation, Electron spin resonance (ESR), Ion chromatography

MIS027-15

会場:201A

時間:5月22日 18:00-18:15

## 海底メタンハイドレートのパターン形成 Pattern formation of methane hydrates in oceanic sediments

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

Michihiro Muraoka<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、全てのパターンを再現し、成長条件とハイドレートの形状の関係を表すダイアグラムを完成させることを目的とする。さらに既存の氷の霜柱の形態形成理論との比較により解析を行い、多様なメタンハイドレートパターンの生成機構を解明する。

【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、 $W_2$ ( $2\mu\text{m}$ のビーズの重量): $W_{50}$ ( $50\mu\text{m}$ のビーズの重量)を変数として、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 $V$ と混合比 $W_2:W_{50}$ を2変数としてハイドレートの生成実験を行い、生成条件とパターンの関係を表すダイアグラムを作成する。

【結果・考察】成長速度 $V$ と混合比 $W_2:W_{50}$ に対するパターン変化を示すダイアグラムが得られた。 $V$ 一定下では、 $W_2:W_{50}=10:0$ ( $2\mu\text{m}$ の粒子のみ)のとき、平坦な成長界面がビーズを排除することでピュアなハイドレートの結晶がガラスビーズ中に多層配列する[2]。 $50\mu\text{m}$ の粒子の割合を大きくすると、層構造が崩れ、塊状、粒状へと変化した。最終的に、 $50\mu\text{m}$ 粒子のみの場合には、霜柱状の結晶は見られず、粒子間隙で結晶化(空隙状)した。次に、 $W_2:W_{50}=5:5$ の一定下で成長速度 $V$ を変化させた。この結果、成長速度が小さい場合には層状であり、 $V$ の増大とともに、上記の $W_{50}$ の割合の増大と同じ傾向でパターンは変化した。また、 $V=8\mu\text{m/s}$ 、 $W_2:W_{50}=3:7$ の条件下では、樹枝状のパターンを得た。以上により、Maloneらが分類した4つのパターンを全て再現し、その分類にあてはまらない針状のパターンを得ることに成功した。また、生成したパターンを分類することで形のダイアグラムを完成させた。さらに多様な形状の生成過程の定性的な説明モデルを作成するという重要な成果を示した。

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

[2] Nagashima et al., J. Phys. Chem. B112 (2008), pp. 9876-9882.

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

Keywords: Methane hydrates, Tetrahydrofuran, Pattern formation, Frost heave

MIS027-P01

会場: コンベンションホール

時間: 5月22日 10:30-13:00

## オホーツク海サハリン島沖 Lavrentyev 海底断層南側の新領域で得られたガスハイドレートの特徴 Characteristics of hydrate-bound hydrocarbons retrieved from southern Lavrentyev seabed fault, the Sea of Okhotsk

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>, ヴェレシャーギナ オルガ<sup>3</sup>, オブジロフ アナトリー<sup>3</sup>

Akihiro Hachikubo<sup>1\*</sup>, Hirotochi Sakagami<sup>1</sup>, Hirotsugu Minami<sup>1</sup>, Satoshi Yamashita<sup>1</sup>, Nobuo Takahashi<sup>1</sup>, Hitoshi Shoji<sup>1</sup>, Young, K. Jin<sup>2</sup>, Olga Vereshchagina<sup>3</sup>, Anatoly Obzhurov<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

We report molecular and isotopic compositions of hydrate-bound hydrocarbons in the new seepage sites of offshore Sakhalin Island, the Sea of Okhotsk. More than ten gas seep sites have been discovered since 1990s in the north area of Lavrentyev Fault and hydrate-bearing sediments were recovered (Ginsburg *et al.*, 1993; Hachikubo *et al.*, 2010). These sites often accompany with gas plumes from the sea floor and gas hydrates exist in a shallow sediment layer. Recently, Sakhalin Slope Gas Hydrate (SSGH) project was started from 2007 and we retrieved sediment cores from the southern area of Lavrentyev Fault during the SSGH09 and SSGH10 cruises in 2009-2010. We obtained the samples of hydrate-bound gas and dissolved gas in pore water on board, and we measured molecular and stable isotope compositions of them. Empirical classification of the methane stable isotopes; delta <sup>13</sup>C and delta D according to Whiticar *et al.* (1986) and Schoell (1988) indicated their microbial origin via carbonate reduction. Profiles of methane concentration in the pore water suggested a shallow SMI (sulfate-methane interface). SMI depth was estimated as 30-50cm from the sea floor in the case of hydrate-bearing cores, and around 2m from the sea floor in the case of gas-rich cores. Molecular compositions of hydrate-bound gas were almost the same in both northern and southern areas of Lavrentyev Fault. Stable isotope compositions of hydrate-bound gas were concentrated in the range of -204.6 permil to -196.7 permil for delta D and -66.0 permil to -63.2 permil for delta <sup>13</sup>C in the north area (Hachikubo *et al.*, 2010). On the other hand, both isotopes were more depleted in the south area about 6 permil in <sup>13</sup>C and 7 permil in deuterium, respectively, suggested much more active microbial processes in the shallow sediment. Isotopic difference in delta D between hydrate-bound and dissolved gases was about 5 permil at several sites, indicating that the gas hydrates formed from the current gas in pore water (Hachikubo *et al.*, 2009).

Ginsburg, G.D., V.A. Soloviev, R.E. Cranston, T.D. Lorenson, K.A. Kvenvolden (1993) Gas hydrates from the continental slope, offshore Sakhalin Island, Okhotsk Sea. *Geo-Mar. Lett.*, **13**(1), 41-48, doi:10.1007/BF01204391.

Hachikubo A, O. Khlystov, A. Manakov, M. Kida, A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, N. Takahashi, H. Shoji, G. Kalmychikov, J. Poort (2009) Model of formation of double structure gas hydrates in Lake Baikal based on isotopic data. *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L18504, doi:10.1029/2009GL039805.

Hachikubo, A., A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, Y. Nunokawa, H. Shoji, T. Matveeva, Y. K. Jin, A. Obzhurov (2010) Isotopic composition of gas hydrates in subsurface sediments from offshore Sakhalin Island, Sea of Okhotsk. *Geo-Mar. Lett.*, **30**, 313-319, doi:10.1007/s00367-009-0178-y.

Schoell, M. (1988) Multiple origins of methane in the earth. *Chem. Geol.*, **71**, 1-10.

Whiticar, M.J., E. Faber, M. Schoell (1986) Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO<sub>2</sub> reduction vs. acetate fermentation - Isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 693-709.

キーワード: ガスハイドレート, 安定同位体, オホーツク海

Keywords: gas hydrate, stable isotope, Sea of Okhotsk



MIS027-P02

会場: コンベンションホール

時間: 5月22日 10:30-13:00

## サハリン沖LV47およびLV50海底表層ガスハイドレート含有コア間隙水の同位体分析

### Isotopic analyses of pore waters of LV47 and LV50 gas hydrate-bearing sediment cores from offshore Sakhalin Island

巽 和也<sup>1\*</sup>, 南 尚嗣<sup>1</sup>, 八久保 晶弘<sup>1</sup>, 山下 聡<sup>1</sup>, 森脇 友裕<sup>1</sup>, 坂上 寛敏<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>

Kazuya Tatsumi<sup>1\*</sup>, Hirotsugu Minami<sup>1</sup>, Akihiro Hachikubo<sup>1</sup>, Satoshi Yamashita<sup>1</sup>, Tomohiro Moriwaki<sup>1</sup>, Hirotohi Sakagami<sup>1</sup>, Nobuo Takahashi<sup>1</sup>, Hitoshi Shoji<sup>1</sup>, Young, K. Jin<sup>2</sup>, Anatoly Obzhirov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 北見工大, <sup>2</sup> 韓国極地研究所, <sup>3</sup> ロシア科学アカデミー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>V.I. Il'ichev Pac. Ocean. Inst. FEB RAS

From July to August of 2009 and June of 2010, field operations of SSGH-09 (Sakhalin Slope Gas Hydrate Project, 2009) and SSGH-10 projects were conducted as the 47th and 50th cruises of R/V Akademik M.A. Lavrentyev.

Gas hydrate-bearing and -free sediment cores were retrieved using steel gravity- and hydro- corers. The sediment pore water was obtained onboard by using a squeezer designed and constructed at KIT (Kitami Institute of Technology, Japan). The stable isotopic compositions ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{\text{D}}$ ) of these water samples, ionic compositions in sediment pore water, gas hydrate water (dissociated gas hydrate water) and seawater samples and water content distribution in the sediment cores and lithologies of the cores were compared to figure out the geochemical characteristics of the cores.

The depths of SMI (sulfate-methane interface) are 0.4-0.8 mbsf for the gas hydrate-bearing LV47-24HC, LV50-29HC, LV50-31HC and LV50-33HC cores and 0.5-4.0 mbsf for the other gas hydrate-free (by visual observation) cores.

The relationship between the  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{\text{D}}$  values of the pore water of the gas hydrate-bearing LV50-29HC core, the gas hydrate water from the LV50-29HC core and seawater from the corer of the LV50-29HC was investigated and a linear relation among them was found. These results suggest that the source of the water is the same and that it might be the pore water primarily originated from seawater.

Some sediment cores have shown traces of gas hydrate formation or dissociation, i.e., changes in concentrations of dissolved ions and/or in stable isotopic compositions of hydrogen and oxygen. The further investigations/discussions will be presented.

キーワード: メタンハイドレート, 間隙水, ハイドレート水, 安定同位体

Keywords: methane hydrate, pore water, hydrate water, stable isotope ratio

MIS027-P03

会場: コンベンションホール

時間: 5月22日 10:30-13:00

## 日本海上越沖の有孔虫化石群集の特性 Foraminiferal assemblages from the Joetsu region in the Japan Sea

大井 剛志<sup>1\*</sup>, 石浜佐栄子<sup>2</sup>, 長谷川 四郎<sup>1</sup>  
Takeshi Oi<sup>1\*</sup>, Saeko Ishihama<sup>2</sup>, Shiro Hasegawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 熊本大学大学院自然科学研究科, <sup>2</sup> 神奈川県立生命の星・地球博物館

<sup>1</sup> Kumamoto University, <sup>2</sup> Kanagawa Prefectural Museum

MD179 航海では, 日本海上越沖水深 1000m 前後の深海底にて, 多くの生痕を含む明色層と葉理構造を伴う暗色層の明瞭な縞状構造を特徴とする複数の海底堆積物コアが採取された。そのうち, 上越沖海鷹海脚の北東に位置する無名の海丘の嶺にあたる地点 F (水深 1026 m) で採取された MD10-3312 コアは, 全長が 31.115 m, メタンガスの噴出などに伴う層相の乱れがないことから, 上越沖海域の標準的生層序を確立するのに適している。以下の底生有孔虫化石群集の特徴が明らかになった。

1. 底生有孔虫群集組成は明色層と暗色層で大きく異なる。
2. 隠岐堆のほぼ同じ水深の結果 (Oi et al., 2007) と比べ, 酸化的な海洋環境を示唆する明色層においても貧酸素環境を好む種群の割合が多い。
3. コア上部の有孔虫群集が示す *Neoglobobulimina incompta* の卓越や *Pullenia apertura* の無産出は, 現在の海洋環境の成立を示す。  
本海域はメタンの湧出海域として知られており, 貧酸素種群の卓越など, 底生有孔虫の特異性とメタン発生との関連性を考察する。

キーワード: 日本海, 底生有孔虫, ガスハイドレート, 貧酸素種

Keywords: Japan Sea, benthic foraminifera, gas-hydrate, suboxic species

MIS027-P04

会場: コンベンションホール

時間: 5月22日 10:30-13:00

## 上越沖ガスハイドレート域におけるマクロベントスの定性・定量分布 Quantitative and qualitative analysis of distribution of macrobenthos around Joetsu Gas Hydrate Field.

沼波 秀樹<sup>1\*</sup>, ジェンキンス ロバート<sup>2</sup>, 小糸 智子<sup>3</sup>, 町山 栄章<sup>4</sup>, 戸丸 仁<sup>5</sup>, 松本 良<sup>5</sup>

Hideki Numanami<sup>1\*</sup>, Robert Jenkins<sup>2</sup>, Tomoko Koito<sup>3</sup>, Hideaki Machiyama<sup>4</sup>, Hitoshi Tomaru<sup>5</sup>, Ryo Matsumoto<sup>5</sup>

<sup>1</sup> 東京家政学院大学, <sup>2</sup> 横浜国立大学教育人間科学部, <sup>3</sup> 日本大学生物資源科学部, <sup>4</sup> 海洋研究開発機構, <sup>5</sup> 東京大学大学院理学系研究科

<sup>1</sup>Tokyo Kasei Gakuin University, <sup>2</sup>Yokohama National University, <sup>3</sup>Nihon University, <sup>4</sup>JAMSTEC, <sup>5</sup>University of Tokyo

2010年6月に上越沖ガスハイドレート域におけるマクロベントスの分布調査を行った。生物を含む海底堆積物の採集は、調査船 Marion Dufresne の CASQ コアラーと無人深海探査機ハイパードルフィンのスラップガンと熊手でいった。CASQ コアラーによる採集は7地点で実施されたが、その内、海鷹海脚2地点 (Core No. 3297, 水深 894m; Core No. 3307, 水深 930m), 上越海丘2地点 (Core No. 3318, 水深 1000m; Core No. 3324, 水深 1179m), 奥尻海嶺1地点 (Core No. 3328, 水深 3444m) で採集された柱状コアサンプルを解析に用いた。生きたマクロベントスを対象とするため、サンプリングは海底下 1m までとし、表面近くは細かく、深部ほど大きくセクションを分けた。幅 15cm × 13cm の柱状コアを海底面から 5cm, 5cm, 10cm, 10cm, 20cm, 50cm に分け、採取した堆積物はセクションごとに船上で冷凍保存した。堆積物は、解凍後、重量を測定し、濾過した海水を用いて 1mm と 0.5mm 目合いのステンレス篩でふるい、1mm の篩に残ったものから生物を選別した。

生きている状態で採集されたマクロベントスは、二枚貝類、短脚類、ゴカイ類、ヒゲムシ類 (有鬚動物) で、その他、有孔虫類・二枚貝類・ツノガイ類・腹足類の殻、ゴカイ類の棲管、カニ類の殻の一部、魚類脊椎骨、頭足類の口器 (カラストンビ) などが採集された。各セクションから出現したマクロベントスは  $0 \sim 2051.28$  個体/m<sup>3</sup>,  $0 \sim 1656.41$ g/m<sup>3</sup> であった。本研究で解析した5本のコアの中でガスハイドレートが含まれていたものは Core No. 3318 のみであった。ハイドレートが含まれていたコアでは化学合成細菌を共生させているキヌタレガイ類が出現したものの、生きているマクロベントスは3個体で他のコアと大差は無かったが、死骸は他のコアよりも多かった。メタン湧出と関係する貝類の出現については、ハイドレートの含まれた Core No. 3318 では、貝類の多様性が高く、各セクションから化学合成生物群集に特異的に出現するキヌタレガイ類、ハナシガイ類、ハイカブリナ類の生体もしくは殻が採集された。このことから堆積速度にもよるが、この地点では比較的長期間にわたりメタンの供給が行われていると考えられた。マクロベントスの生物量調査は、スミス・マッキンタイアー採泥器やボックスコアラーなどの採泥器を用いて行うのが一般的であり、今回のような大型のコアラーを用いた調査・採集はほとんど行われていない。そこで、スミス・マッキンタイアー採泥器が採集できる海底面から 10cm までのセクションの生物量 (個体数と湿重量) を海底表面積 0.1 当たりの生物量に換算して、比較した。本研究では、Core No. 3307 で  $<1$  個体/0.1  $\cdot <0.5$ g/0.1, Core No. 3318 で  $15.0$  個体/0.1  $\cdot 33.49$ g/0.1, Core No. 3324 で  $5.1$  個体/0.1  $\cdot 0.21$ g/0.1 であった。辻本ら (2006) によると富山湾深海底 (水深 393 ~ 631m) では、二枚貝類やゴカイ類が採集され、 $18 \sim 64$  個体 / 0.1 のマクロベントスが分布し、平均  $33.8$  個体 / 0.1 であった。また、湿重量は  $0.41 \sim 1.86$ g / 0.1 で、平均  $1.05$ g / 0.1 であった。本研究と比較すると、ガスハイドレートの存在する Core No. 3318 では、湿重量は  $18 \sim 82$  倍と著しく多いが、個体数は  $20 \sim 86$  % と少ない。このことは、ガスハイドレートの存在する海底では、主に化学合成に依存する比較的大型の底生生物 (二枚貝類) が分布し、他の海域で生物量の大半を占めるゴカイ類や“非化学合成”の二枚貝類が少ないことが原因であることが示唆された。今回の解析では、ガスハイドレートの存在する海底は、他の海底に比べ多くのマクロベントスが分布する傾向が見られ、かつメタン湧出に依存する化学合成生物群集に特異的に出現する生物が生物量の大部分を占めることが明らかになった。今回の解析に用いたサンプルの中でガスハイドレートの存在したコアは1本だけで、十分な比較・検討が出来たとは考えにくい。今後は、採泥器などを定量的なサンプリングを行う必要がある。

### 引用文献

辻本 良, 小善圭一, 林 清志, 渡辺孝夫, 今尾和正 (2006). 富山湾の底質環境とマクロベントスの分布. 富山県水産試験場業績 A17 第3号. 19-36.

キーワード: ガスハイドレート, 底生生物, 分布, 化学合成生物群集

Keywords: gas hydrate, benthos, distribution, chemosynthetic benthic community

MIS027-P05

会場: コンベンションホール

時間: 5月22日 10:30-13:00

## 上越沖ガスハイドレート胚胎域, メタン湧水サイトにおける熱流量稠密観測とその経年変化

### High-density heat flow measurements and their temporal variation in the Joetsu Gas Hydrate Field, Japan Sea

町山 栄章<sup>1\*</sup>, 川田 佳史<sup>2</sup>, 深瀬 裕彬<sup>3</sup>, 木下 正高<sup>2</sup>, 弘松 峰男<sup>4</sup>, 松本 良<sup>4</sup>, 山野 誠<sup>5</sup>

Hideaki Machiyama<sup>1\*</sup>, Yoshifumi Kawada<sup>2</sup>, Hiroaki Fukase<sup>3</sup>, Masataka Kinoshita<sup>2</sup>, Mineo Hiromatsu<sup>4</sup>, Ryo Matsumoto<sup>4</sup>, Makoto Yamano<sup>5</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構高知コア研究所, <sup>2</sup> 海洋研究開発機構地球内部ダイナミクス領域, <sup>3</sup> 高知大学大学院総合人間自然科学研究科, <sup>4</sup> 東京大学大学院理学系研究科, <sup>5</sup> 東京大学地震研究所

<sup>1</sup>KCC, JAMSTEC, <sup>2</sup>IFREE, JAMSTEC, <sup>3</sup>Kochi University, <sup>4</sup>Dept. Earth & Planet. Sci., Univ. Tokyo, <sup>5</sup>ERI, Univ. Tokyo

Joetsu Gas Hydrate Field, located in the western Joetsu Basin in the eastern margin of the Japan Sea is one of the best fields for gas hydrate studies. There are many methane plumes and active methane seeps associated with massive gas hydrates on and around several gas hydrate mounds on the Umitaka Spur and Joetsu Knoll. Evolution of gas hydrate mounds depends on the development of gas chimneys, and is closely related with the formation and collapse of surface-type gas hydrate accumulation (Matsumoto et al., 2009).

The result of heat flow measurement through nine research cruises in 2004-2008 is summarized in Machiyama et al. (2009). They observed not only extremely high heat flow anomalies but also non-linear temperature profile such as concave/convex profiles and negative geothermal gradients on the mounds. The distribution of high heat flow anomalies and non-linear temperature profiles is important to understand a hydrological regime in the high methane flux area of the Joetsu Gas Hydrate Field. To clarify a detailed fluid activity and temporal variation in the high methane flux area, high-density heat flow measurement using SAHF (Stand-Alone Heat Flow meter) was conducted at the methane seep site on the Umitaka Spur and at the crater site on the Joetsu Knoll in the ROV surveys of R/V Natsushima NT10-10 Leg 2 Cruise.

#### 1) Heat flow around bacterial mats on the Umitaka Spur

We conducted precise observations around bacterial mats, where very high heat flow  $4 \text{ W/m}^2$  with a temperature reversal profile was measured in 2007. After two years (in 2009), high heat flow value  $970 \text{ mW/m}^2$  with a similar temperature reversal profile was observed at the same point, though subsurface temperature went down. Eight months later (in 2010), approximately  $350 \text{ mW/m}^2$  of heat flow was measured and no temperature reversal profile was observed at the same bacterial mat. Fluid activity, therefore, shows a steep decline and a temperature reversal profile disappeared in the last two years and eight months. This result suggests that fluid pathway has temporal dependence. Thus, it seems very possible that heat flow at the bacterial mat declined due to the change of fluid pathway, such as clogging of conduits.

#### 2) Heat flow around the crater site on the Joetsu Knoll

Heat flow measurements were conducted in and around a crater-like depression, which was probably formed by self-collapse and floating up of gas hydrate block under the condition of high methane flux (Matsumoto et al., 2009). Seafloor in the crater is covered by about 30 cm-thick muddy sediments in the last two years and eight months. Methane gas bubbles discharging from seafloor are found, when SAHF was penetrated into the seafloor by 20-30 cm. Approximately  $250\text{-}520 \text{ mW/m}^2$  of heat flow were observed around the crater, and maximum heat flow value in the crater is similar to that measured in 2007. Thus, methane seep activity seems to be still high. A kinked temperature reversal profile is observed in the crater, though there are no methane seep phenomena, such as bacterial mats. The cause of this temperature reversal is still under consideration.

キーワード: ガスハイドレート, 熱流量, メタン湧水, 日本海, 上越海丘, 海鷹海脚

Keywords: gas hydrate, heat flow, methane seep, Japan Sea, Joetsu Knoll, Umitaka Spur

MIS027-P06

会場: コンベンションホール

時間: 5月22日 10:30-13:00

## 佐渡南西沖上越海盆西部における熱流量測定 Heat flow measurements in 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>5</sup>, 木下 正高<sup>2</sup>, 山野 誠<sup>6</sup>, 松林 修<sup>1</sup>, 松本 良<sup>7</sup>

Shusaku Goto<sup>1\*</sup>, Sumito Morita<sup>1</sup>, Manabu Tanahashi<sup>1</sup>, Toshiya Kanamatsu<sup>2</sup>, Akihiro Hachikubo<sup>3</sup>, Satsuki Kataoka<sup>4</sup>, Hideaki Machiyama<sup>5</sup>, Masataka Kinoshita<sup>2</sup>, Makoto Yamano<sup>6</sup>, Osamu Matsubayashi<sup>1</sup>, Ryo Matsumoto<sup>7</sup>

<sup>1</sup>産総研, <sup>2</sup>JAMSTEC, <sup>3</sup>北見工大, <sup>4</sup>函館高専, <sup>5</sup>JAMSTEC・高知コア研, <sup>6</sup>東大地震研, <sup>7</sup>東大地球惑星

<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>KOCHI/JAMSTEC, <sup>6</sup>ERI, Univ. Tokyo, <sup>7</sup>Earth and Planetary Sci., Univ. Tokyo

熱流量は地下の温度勾配と地下物質の熱伝導率の積で表される物理量で、地下の温度構造や流体移動様式の推定に利用される。メタンハイドレートの安定領域は温度と圧力に依存し、その形成には流体移動が重要な役割を果たしていると考えられる。そのため、熱流量はメタンハイドレート安定領域の空間分布やメタンハイドレートの形成・分解に関する研究において重要な情報を提供する。

日本海東縁の上越海盆西部はメタン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)。町山ほか(2009)は上越海盆西部の上越海丘とその東側に位置する海脚(通称、海鷹海脚)及びその周辺の40地点以上で熱流量を計測した。その結果、上越海丘と海鷹海脚の周辺で平均98 mW/m<sup>2</sup>の熱流量を計測した。一方、上越海丘と海鷹海脚の頂部において活発な冷湧水活動が確認されている領域で150 mW/m<sup>2</sup>以上の熱流量が計測され、地下深部からの流体上昇との関係が指摘されている。

上越海盆西部のメタンハイドレート集積メカニズムを解明することを目的に実施したMD 179/Japan Sea Gas Hydrates cruiseにおいて、地下の温度構造や流体移動様式の推定することを目的に上越海丘と海鷹海脚及びその周辺の7地点で熱流量を計測した。計測した温度勾配は88-97 mK/mであった。熱伝導率は深さの増加とともに増加する傾向が見られることから、熱流量の計算にはブロードプロット法(Bullard, 1939)を用いた。この方法は、熱伝導率の深さ方向の変化を考慮して熱流量を算出する方法である。本研究で計測した熱流量は、町山ほか(2009)によって上越海丘及び海鷹海脚周辺で計測された熱流量とほぼ同じ値であった。今後、本研究の熱流量の計測結果と既存の熱流量データを用いて地形変化と地下構造を考慮した温度構造モデリングを行い、海底下の流体移動の様式とメタンハイドレートの集積について研究を進める予定である。

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。

キーワード: 熱流量, 上越海盆西部, メタンハイドレート, MH21

Keywords: heat flow, western Joetsu Basin, methane hydrate, MH21

MIS027-P07

会場: コンベンションホール

時間: 5月22日 10:30-13:00

## 東部南海トラフメタンハイドレート含有堆積物の包括的二次元ガスクロマトグラフ分析によるバイオマーカー深度分布 Biomarkers analyses of methane hydrate bearing sediments from the eastern Nankai Trough by two dimensional GC

天羽 美紀<sup>1\*</sup>, 井澤柳子<sup>1</sup>, 眞保恵美子<sup>1</sup>, 波多野佳子<sup>1</sup>, 島田忠明<sup>1</sup>  
Miki Amo<sup>1\*</sup>, Ryuko Izawa<sup>1</sup>, Emiko Shinbo<sup>1</sup>, Keiko Hatano<sup>1</sup>, Tadaaki Shimada<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (独) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構  
<sup>1</sup>JOGMEC

In order to clarify the microbial activities related to methane generation in the eastern Nankai Trough, we performed analyses of biomarkers in the sediment samples obtained from the METI Exploratory Test Wells Tokai-oki to Kumano-nada by using the comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC). Previous geochemical studies have shown that the biogenic methane forms methane hydrate (MH) in the eastern Nankai Trough. Methanogenic archaea produces methane which forms a vast quantity of gas hydrate in continental margin accretionary sediments. In this study, we attempted to identify and quantify the biomarker in the sediment cores by GC x GC equipped with qMS and FID.

The sediment samples were collected from Tokai-oki, Daini-Atsumi knoll and Kumano-nada with METI exploratory test wells Tokai-oki to Kumano-nada in 2004. The lipids were extracted by methanol/dichloromethane, and then extract was saponified with 0.5 mol KOH/methanol. The neutral fraction was converted to trimethylsilyl esters (TMS) by BSTFA. The TMS-derivatives were analyzed using a ZOEX KT2006 comprehensive GC x GC equipped with qMS and FID. The carbon content and carbon isotopic ratio of organic matter were determined by the flow-injection method using a Thermo DELTA V mass spectrometer connected with a Flash EA.

The neutral lipids fractions of the core samples from Tokai-oki mainly consist of n-alkanes, acyclic isoprenoids, n-alcohols, sterols and hopanols. 2,6,10,15,19-Pentamethylcosane (PMI), which is the biomarker related to methanogenic archaea, were detected in all samples from Tokai-oki. PMI concentrations increase below Sulfate-Methane Interface (SMI) and below MH bearing zone in the sediment from Tokai-oki.

The neutral lipids compositions in MH bearing zone were comparatively similar between at Tokai-oki and Daini-Atsumi knoll, those at Kumano-nada was different from those at others. It was suggested that the activities of methanogens and the compositions of microbial assembly are different in the Kumano-nada well. Several hopanols, which indicated bacterial activity, such as 17,21-bishomohopanol, 17,21-homohopanol and anhydrobacteriohopanetetrol were detected in all sediment samples.

This study was carried out as a part of the research undertaken by the Research Consortium for Methane Hydrate Researches in Japan (MH21).

MIS027-P08

会場: コンベンションホール

時間: 5月22日 10:30-13:00

## 水に含まれる低分子揮発性有機化合物分析法の検討 Methodological investigation of light volatile organic compounds in water

山本 直弥<sup>1\*</sup>, 樋口 拓弥<sup>1</sup>, 谷 篤史<sup>1</sup>

Naoya Yamamoto<sup>1\*</sup>, Takuya Higuchi<sup>1</sup>, Atsushi Tani<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学 大学院理学研究科

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

天然ガスハイドレートは日本近海にも存在することが確認されており、海底堆積物とともに存在している。堆積物はウラン系列やトリウム系列、<sup>40</sup>Kなどの放射性同位体を含んでいることから、天然ガスハイドレートは自然放射線を浴びている。最近の研究により、 $\gamma$ 線を照射されたメタンハイドレートにはメタノールやホルムアルデヒドが主に生成されることがわかった (Tani et al., 2008; Tani et al., 2010)。プロトン移動反応質量分析計 (PTR-MS) やガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) を用いて研究を行ってきたが、メタノールやアルデヒドはハイドレート分解水に含まれるため、その分離・検出は容易ではなかった。そこで、本研究では、水に含まれるメタノールやホルムアルデヒドの再現性や定量性の高い分析法について検討を行った。

メタノールに関しては、これまでの実験から PTR-MS を用いた直接注入法 (Jurschik et al., 2009) より GC-MS を用いたヘッドスペース法の方が高いメタノール検出感度を示すことがわかっていたため、今回はヘッドスペース法による検討を行った。検討項目は (1) バイアル瓶の加熱温度、(2) バイアル瓶の加熱時間、(3) カラムの圧力、(4) カラムの温度、(5) 試料量などである。

ホルムアルデヒドはメタノールよりヘンリー定数が大きく (Sander, 1999)、容易にヘッドスペースに気化しない。そこで、アルデヒド類の誘導体であるペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン (PFBOA) 塩酸塩溶液を加え、誘導体化法 (Kobayashi et al., 1980) による検討を行った。GC-MS の設定は既に検討された報告 (Sugaya et al., 2001) があったため、それを参考にした。検討項目は (1) 誘導化後の生成物の反応速度と熱安定性、(2) 定量評価時の再現性、(3) 複数回サンプリングによる影響、(4) 検出感度である。

キーワード: 揮発性有機化合物, ガスクロマトグラム質量分析計, メタノール, ホルムアルデヒド, ガスハイドレート

Keywords: volatile organic compounds, GC-MS, methanol, formaldehyde, gas hydrate

MIS027-P09

会場: コンベンションホール

時間: 5月22日 10:30-13:00

## メタンハイドレートにおける 線による揮発性有機化合物の生成効率の検討 Investigation of formation efficiency of volatile organic carbons by gamma-rays in methane hydrate

樋口 拓弥<sup>1\*</sup>, 谷 篤史<sup>1</sup>  
Takuya Higuchi<sup>1\*</sup>, Atsushi Tani<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学大学院理学研究科

<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、メタノールが線照射により生成することが確認されている（Tani et al., 2008）。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。そのためには、自然放射線による化合物の生成効率が年代推定に必須である。よって本研究では、メタンハイドレートにおいて線照射により生成する化合物の定量分析を行い、その生成効率の検討を行った。

メタンハイドレートを作成し、ハイドレートが分解しない圧力と0 という条件で線を約6kGy照射した。分解後の水溶液をガスクロマトグラフ質量分析系（GC-MS）で分析したところ、メタノールとホルムアルデヒドに起因する大きなピーク、およびいくつかの小さなピークを確認した。メタノールとホルムアルデヒドに関しては定量分析も行っており、その生成量はほぼ同じであった。発表では、生成効率に関する検討もあわせて行う予定である。

キーワード: クラスレートハイドレート, メタン, 線, ガスクロマトグラフ質量分析, ラジカル, 揮発性有機物

Keywords: clathrate hydrate, methane, gamma rays, GC-MS, radical, volatile organic compounds



MIS027-P10

会場: コンベンションホール

時間: 5月22日 10:30-13:00

## 分子動力学シミュレーションを用いたケージ占有率と相境界の変化に関する研究 Study of Phase Boundary Change with Cage Occupancy by Molecular Dynamics Simulations

三上 陽平<sup>1\*</sup>, 松岡俊文<sup>1</sup>, 梁 云峰<sup>1</sup>

Yohei Mikami<sup>1\*</sup>, Toshifumi Matsuoka<sup>1</sup>, Yunfeng Liang<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 京都大学大学院工学研究科

<sup>1</sup> Kyoto University, Faculty of Engineering

メタンハイドレート層にCO<sub>2</sub>を圧入することで、リザーバー内でメタンハイドレート中のメタン(CH<sub>4</sub>)とCO<sub>2</sub>の置換反応を起こしてCO<sub>2</sub>をハイドレートとして貯留し、CH<sub>4</sub>を回収するという手法が提案されている。この手法ではCH<sub>4</sub>の回収、CO<sub>2</sub>貯留の双方の観点から、ハイドレートの状態図を知ることが重要になる。そこで、本研究では、分子動力学シミュレーションを用いて、CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>ハイドレートの相境界を推定し、ハイドレートの相変化に関する考察を行った。

その結果、ハイドレートが生成、崩壊する分子の挙動をシミュレーションで再現することに成功し、CH<sub>4</sub>ハイドレートの相境界は実験値に非常に近い結果を得た。また、CO<sub>2</sub>ハイドレートの相境界に関しては、実験値を再現するとともに、ハイドレート構造の水分子のケージにガス分子が取り込まれている割合が高いほど相境界はより高温なものに変化し、ハイドレートの安定領域が拡大した。つまり、ケージの占有率が上昇することでハイドレートの安定性が増し、より高温低圧の条件下でもハイドレートが安定化することが分かった。この傾向はCH<sub>4</sub>ハイドレートでも同様であった。

キーワード: メタンハイドレート, CO<sub>2</sub>ハイドレート, 分子動力学, 相境界, 占有率, ガスハイドレート

Keywords: methane hydrate, CO<sub>2</sub> hydrate, molecular dynamics, phase boundary, cage occupancy, gas hydrate