

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^{1*}, 坂上 寛敏¹, 南 尚嗣¹, 山下 聡¹, 高橋 信夫¹, 庄子 仁¹, ジン ヤン², ヴェレシャーギナ オルガ³, オブジロフ アナトリー³

Akihiro Hachikubo^{1*}, Hirotochi Sakagami¹, Hirotsugu Minami¹, Satoshi Yamashita¹, Nobuo Takahashi¹, Hitoshi Shoji¹, Young, K. Jin², Olga Vereshchagina³, Anatoly Obzhirov³

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

¹ Kitami Institute of Technology, ² Korea Polar Research Institute, ³ 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 ¹³C 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 ¹³C 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 ¹³C 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. Kalmychkov, 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. Obzhirov (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: CO₂ 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^{1*}, 南 尚嗣¹, 八久保 晶弘¹, 山下 聡¹, 森脇 友裕¹, 坂上 寛敏¹, 高橋 信夫¹, 庄子 仁¹, ジン ヤン², オブジロフ アナトリー³

Kazuya Tatsumi^{1*}, Hirotsugu Minami¹, Akihiro Hachikubo¹, Satoshi Yamashita¹, Tomohiro Moriwaki¹, Hirotohi Sakagami¹, Nobuo Takahashi¹, Hitoshi Shoji¹, Young, K. Jin², Anatoly Obzhirov³

¹ 北見工大, ² 韓国極地研究所, ³ ロシア科学アカデミー太平洋海洋学研究所

¹Kitami Institute of Technology, ²Korea Polar Research Institute, ³V.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 $\delta^2\text{D}$) 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 $\delta^2\text{D}$ 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^{1*}, 石浜佐栄子², 長谷川 四郎¹
Takeshi Oi^{1*}, Saeko Ishihama², Shiro Hasegawa¹

¹ 熊本大学大学院自然科学研究科, ² 神奈川県立生命の星・地球博物館

¹ Kumamoto University, ² 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^{1*}, ジェンキンス ロバート², 小糸 智子³, 町山 栄章⁴, 戸丸 仁⁵, 松本 良⁵

Hideki Numanami^{1*}, Robert Jenkins², Tomoko Koito³, Hideaki Machiyama⁴, Hitoshi Tomaru⁵, Ryo Matsumoto⁵

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

¹Tokyo Kasei Gakuin University, ²Yokohama National University, ³Nihon University, ⁴JAMSTEC, ⁵University 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0~2051.28個体/m³, 0~1656.41g/m³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0.1m²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/0.1m²・<0.5g/0.1m², Core No. 3318で15.0個体/0.1m²・33.49g/0.1m², Core No. 3324で5.1個体/0.1m²・0.21g/0.1m²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、18~64個体/0.1m²のマクロベントスが分布し、平均33.8個体/0.1m²であった。また、湿重量は0.41~1.86g/0.1m²で、平均1.05g/0.1m²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18~82倍と著しく多いが、個体数は20~86%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^{1*}, 川田 佳史², 深瀬 裕彬³, 木下 正高², 弘松 峰男⁴, 松本 良⁴, 山野 誠⁵

Hideaki Machiyama^{1*}, Yoshifumi Kawada², Hiroaki Fukase³, Masataka Kinoshita², Mineo Hiromatsu⁴, Ryo Matsumoto⁴, Makoto Yamano⁵

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

¹KCC, JAMSTEC, ²IFREE, JAMSTEC, ³Kochi University, ⁴Dept. Earth & Planet. Sci., Univ. Tokyo, ⁵ERI, 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 W/m^2 with a temperature reversal profile was measured in 2007. After two years (in 2009), high heat flow value 970 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 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^{1*}, 森田 澄人¹, 棚橋 学¹, 金松 敏也², 八久保 晶弘³, 片岡 沙都紀⁴, 町山 栄章⁵, 木下 正高², 山野 誠⁶, 松林 修¹, 松本 良⁷

Shusaku Goto^{1*}, Sumito Morita¹, Manabu Tanahashi¹, Toshiya Kanamatsu², Akihiro Hachikubo³, Satsuki Kataoka⁴, Hideaki Machiyama⁵, Masataka Kinoshita², Makoto Yamano⁶, Osamu Matsubayashi¹, Ryo Matsumoto⁷

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

¹GSJ, AIST, ²JAMSTEC, ³Kitami Institute of Technology, ⁴Hakodate National College of Technology, ⁵KOCHI/JAMSTEC, ⁶ERI, Univ. Tokyo, ⁷Earth 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/m²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/m²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^{1*}, 井澤柳子¹, 眞保恵美子¹, 波多野佳子¹, 島田忠明¹
Miki Amo^{1*}, Ryuko Izawa¹, Emiko Shinbo¹, Keiko Hatano¹, Tadaaki Shimada¹

¹ (独) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構
¹JOGMEC

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^{1*}, 樋口 拓弥¹, 谷 篤史¹

Naoya Yamamoto^{1*}, Takuya Higuchi¹, Atsushi Tani¹

¹ 大阪大学 大学院理学研究科

¹Sci., 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、⁴⁰K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、 γ 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^{1*}, 谷 篤史¹
Takuya Higuchi^{1*}, Atsushi Tani¹

¹ 大阪大学大学院理学研究科

¹Sci., 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、¹²⁹I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^{1*}, 松岡俊文¹, 梁 云峰¹

Yohei Mikami^{1*}, Toshifumi Matsuoka¹, Yunfeng Liang¹

¹ 京都大学大学院工学研究科

¹ Kyoto University, Faculty of Engineering

メタンハイドレート層にCO₂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(CH₄)とCO₂の置換反応を起こしてCO₂をハイドレートとして貯留し、CH₄を回収するという手法が提案されている。この手法ではCH₄の回収、CO₂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、CH₄/CO₂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、CH₄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、CO₂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CH₄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, CO₂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, CO₂ hydrate, molecular dynamics, phase boundary, cage occupancy, gas hydrate