地学雑誌
Journal of Geography
118(1) 194–206 2009

オホーツク海のメタンハイドレート含有層における間隙水の地球化学

南　尚嗣* Alexey KRYLOV* 坂上寛敏*
八久保晶弘* 百武欣二* 戸丸仁*
木田真人* 高橋信夫* 庄子仁*
Tatiana MATVEEVA** Young K. JIN***
Anatoly OBZHIROV**** Jeffrey POORT*****

Geochemistry of Pore Waters from Gas Hydrate-bearing Sediment Cores Retrieved at the Sea of Okhotsk

Hirotsugu MINAMI*, Alexey KRYLOV*, Hirotoshi SAKAGAMI*,
Akihiro HACHIKUBO*, Kinji HYAKUTAKE*, Hitoshi TOMARU*,
Masato KIDA*, Nobuo TAKAHASHI*, Hitoshi SHOJI*,
Tatiana MATVEEVA**, Young K. JIN***,
Anatoly OBZHIROV**** and Jeffrey POORT*****

Abstract

Differences in seepage activity among three gas-seepage structures including hydrate-bearing sites at the Derugin Basin, NE Sakhalin Island, Russia were investigated. Chemical analyses of pore-water geochemistry, water-content distribution and stable isotopes were conducted to describe the complicated geochemical seepage environments involving a flux of free-gas and/or gas-saturated water. Traces of deep ascending fluid were not found in the hydrate-containing Hieroglyph seep, but were suggested in the lower parts of cores from the CHAOS and Kitami seeps based on the presence of abnormally heavy deuterium.

Key words: methane hydrates, marine sediments, pore water, ions, stable isotopes, gas seepage structures

キーワード：メタンハイドレート，海底堆積物，間隙水，イオン濃度，安定同位体，湧出ストラクチャー

* 北見工業大学未利用エネルギー研究センター
** ロシア地質学海洋鉱物資源研究所
*** 韓国海洋研究開発研究所韓国極地研究所
**** ロシア科学アカデミー極東支部 V.I. イリチェフ太平洋海洋学研究所
***** ゲント大学レナード海洋地質学センター（ベルギー王国）
* New Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology, Japan
** All-Russia Research Institute for Geology and Mineral Resources of the World Ocean, Russia
*** Korea Polar Research Institute, Korea Ocean Research and Development Institute, Korea
**** V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute FEB, RAS, Russia
***** Renard Centre of Marine Geology, Ghent University, Belgium

I. はじめに

1970年代に海底堆積物中の天然メタンハイドレートが発見されるとともに集中的な天然メタンハイドレート研究が開始され，これまでに世界各国の大陸棚海底堆積物（例えば, Ginsburg and Soloviev, 1998; Henriet and Mienert, 1998; Paull and Dillon, 2001; Max, 2003; Sloan and Koh, 2008）および淡水湖であるバイカル湖底堆積物中（例えば, Khlystov, 2006; Kida *et al.*, 2006; Pogodaeva *et al.*, 2007）に天然メタンハイドレート（海底・湖底面直下に存在する表層型ハイドレートと，海底面下，湖底面下数百メートルに存在するいわゆる深層型ハイドレートに大別される。本報では前者の表層型ハイドレートに焦点を絞る）が存在することがわかってきた。メタンは大気汚染物質の1つである硫黄酸化物を発生しないこととその他の化石燃料の燃焼時に比べてメタンの燃焼は二酸化炭素排出量が少ないことなどを背景に，天然メタンハイドレート中メタンは重要な次世代エネルギー資源の1つとして注目されている。

オホーツク海はメタンハイドレートの最も大きな存在域の1つと考えられている。千島列島パラムシル島沖で最初にメタンハイドレートが発見され，後にサハリン島沖大陸棚のDerugin海盆のガス湧出域においてメタンハイドレートが採取された（Ginsburg *et al.*, 1993; Cranston *et al.*, 1994）（海底面直下0.3～2 mに層状に存在する海底表層型ハイドレート）。この湧出ストラクチャーでは後のロシア-ドイツ間のKOMEX（Kurile-Okhotsk Marine Experiment）計画およびKOMEX II計画において再び海底表層型ハイドレートが採取され海底堆積物間隙水の地球化学的な知見が報告されている（Wallmann *et al.*, 2002; Biebow *et al.*, 2003）。すなわち，間隙水中のカリウム，マグネシウム，塩化物イオンに富む（現在の海水中濃度と比較して）湧水の存在を示している（Matveeva *et al.*, 2003）。

筆者らは2003年から開始したCHAOS計画（Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea，日本（北見工業大学），ロシア，韓国が主導し，ドイツ，ベルギーとともに実施した国際共同プロジェクト研究）およびSSGH（Sakhalin Slope Gas Hydrate，日本（北見工業大学）が主導し，ロシア，韓国とともに実施している国際共同プロジェクト研究）計画によりサハリン沖海底表層型ハイドレート研究を実施しており（Shoji *et al.*, 2005; Matveeva *et al.*, 2005; Jin *et al.*, 2006），本論文ではCHAOS計画において採取されたコアの地球化学的研究を通して得られた結果と考察について述べる。本論文で議論するコアは，R/V Akademik M.A. Lavrentyev号のLV31，32，36調査（2003年8～10月，2005年6月）でロシア連邦共和国サハリン島北東沖のDerugin海盆で採取された試料である。この調査では40カ所以上の湧出ストラクチャー（Seepage Structure）が新たに発見され（Shoji *et al.*, 2005），サハリン北東沖において海底表層型ハイドレート密集域の存在が期待された。海底メタンハイドレートに関する研究では，いわゆる深層型ハイドレートに関してその生成機構を明らかにするための地球化学的アプローチが精力的に展開されており（Matsumoto *et al.*, 2004），重要性が認識されている。

そこで本研究では，湧出ストラクチャー内の海底堆積物中表層型ハイドレート生成の特徴を明らかにするために以下の2通りの検討をおこなった。すなわち，(i) 堆積物中メタンハイドレートの存在と間隙水中溶存イオン，元素，鉱物（無機化合物）の存在との関係を明らかにすること，および (ii) メタンハイドレート生成水（水分子）の起源を明らかにすることである。メタンハイドレート含有湧出ストラクチャーから採取した堆積物は間隙水の地球化学的分析，鉱物の存在，水試料（間隙水，海水，メタンハイドレート水）の安定同位体比測定および含水率測定に供した。なお，海底表層型ハイドレートとメタンシープ（メタンプルーム）に関する研究報告は庄子ほか（2009）が，メタンハイドレート生成ガスの起源に関する研究報告は八久保ほか（2009）が，間隙水中のハロゲンと放射性ヨウ素同位体に関する

研究報告は戸丸ほか（2009）が報告している。

II. 堆積物コアの採取と測定

1）堆積物コア採取

本論文で取り扱う 4 本の堆積物コア採取地点は，LV31 航海の物理的手法を用いた調査，すなわちサイドスキャンソナー探査（海底面表面のスキャンによる湧出ストラクチャーの形態測定），エコーサウンダー探査（メタンプルーム測定）およびスパーカー探査（湧出ストラクチャー近傍の海底および海底下の鉛直測定によるガスチムニー・海底面疑似反射面（Bottom Simulating Reflector: BSR）の観測）に基づいて設定した。

4 本の堆積物コア（i）LV32-13GC，（ii）LV 36-6H，（iii）LV32-12HC，（iv）LV32-05GC は，サハリン島北東沖のそれぞれ異なる 4 つのサイトすなわち（i）Hieroglyph ストラクチャー（水深 830 m），（ii）参照サイト（水深 1019 m），（iii）Kitami ストラクチャー（水深 855 m），（iv）CHAOS ストラクチャー（水深 960 m），で採取した（図 1）。メタンハイドレート含有コアは（i）LV32-13GC である（図 2）。各湧出ストラクチャーの物理的測定結果は庄子ほか（2009）の報告を参照されたい。

堆積物試料は海底から鋼鉄製重力コアラー（5 m もしくは 9 m 長）によって採取された。コア観察と堆積物試料の分取は調査船上でおこなった。メタンハイドレート試料および間隙水試料は，それぞれ液体窒素温度および冷蔵温度で北見工業大学までの輸送に成功した。

2）水試料（間隙水，メタンハイドレート水，海水）の化学分析

堆積物間隙水の採取は調査船上で油圧圧縮式スクイーザー（北見工業大学にて設計・作製）を用いておこなった。すなわち，堆積物コアの厚さ 10 cm 分を分取してスクイーザーにとり，採取した間隙水はポリエチレンボトルに保存した。海水試料の採取はニスキンタイプサンプラーを用い，海底上 5 m の深度にて採水した。メタンハイドレート水の採取は，ステンレス製密閉容器内でメタンハイドレート塊を分解させて得た。これらの

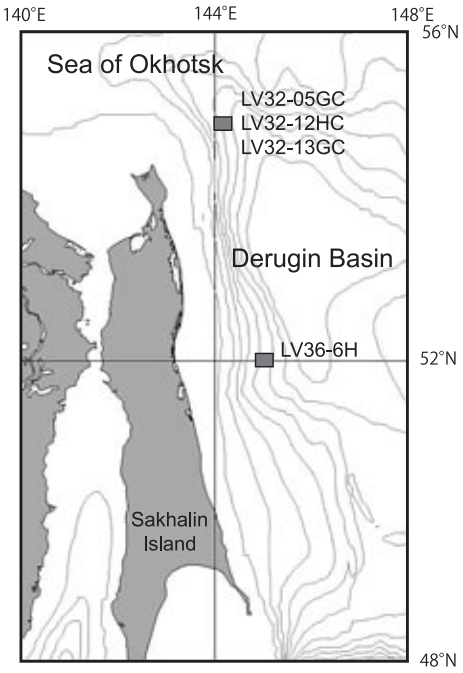


図 1　ロシア連邦共和国サハリン島北東沖調査域の海底図.

Fig. 1　Bathymetric map of the study area located at the western flank of the basin in the NE Sakhalin island margin, Russia.

水試料は 0.45 μm メンブレンフィルターで濾過後必要に応じて超純水もしくは硝酸で希釈した後に測定に供した（保存は冷蔵温度でおこなった）。

間隙水中の化学種（硫酸イオン，塩化物イオン，ナトリウム，カリウム，カルシウム，マグネシウム等）は，それぞれイオンクロマトグラフ（Waters 社製 1525 型 Binary HPLC Pump，717 plus 型 Autosampler，432 型 Conductivity Detector），フレーム原子吸光分析装置（日立製作所製 Z8230 型），誘導結合プラズマ原子発光分析装置（日立製作所製 306 型）を用いて測定した。水試料の酸素および水素同位体比は安定同位体比測定用質量分析装置（Thermoelectron 社製 Finnigan DELTA plus XP 型）および同社製ガスベンチシステム（Gas Bench II 型）を用いて測定した。同位体比測定値は，International Atomic Ener-

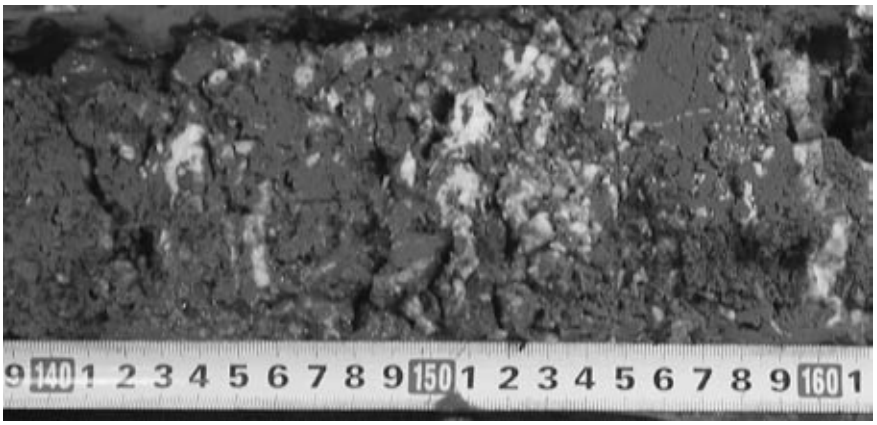


図 2　Hieroglyph ストラクチャーで採取されたメタンハイドレート含有コア（LV32-13GC）.

Fig. 2　Gas hydrate-bearing sediment core（LV32-13GC）retrieved at Hieroglyph seepage structure.

gy Agency（IAEA）発行の Vienna Standard Mean Ocean Water（VSMOW）および Standard Light Antarctic Precipitation（SLAP）の値に対する表記（δ^{18}O およびδD）として記述する。δ^{18}O およびδD の測定精度はそれぞれ 0.07‰および 0.7‰だった。

気体試料（コア間隙水およびメタンハイドレートから採取；メタンの測定を主とするがエタン等の測定も含む）の化学分析を通して得られた重要な新規知見については，八久保ほか（2009）の報告を参照されたい。本論文では省略する。

3）堆積物中含水率の測定

堆積物コアより 2 mL 試料を 10 cm 間隔で分取し，ガラス製 5 mL バイアルビンに入れ，ゴム栓およびアルミニウム製キャップで密閉した。乾燥炉内 105℃で一晩乾燥させて，乾燥前後の重量減少を測定して含水率（重量含水率）とした。

III. 結果と考察

1）間隙水中成分の化学

1-1）嫌気性還元反応に依存する非保存性成分の化学

海底堆積物中のメタンはそのほとんどが硫酸還元帯においてバクテリアによって嫌気的に酸化分解され，その際に硫酸イオンが消費される（Iversen and Jorgensen, 1985; Boetius *et al.*, 2000; Aloisi *et al.*, 2004）。

$$CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O \quad (1)$$

この反応により消費される成分（CH_4 と SO_4^{2-}）と生成する成分（HCO_3^- と HS^-）と引き続く化学反応（生物化学反応）に関与する成分（Ca, Ba など），すなわち間隙水中の非保存性成分の中から硫酸イオンとカルシウムを選定し，その測定結果に基づき以下に大別した（図 3）；(i) メタンハイドレート含有堆積物コア（LV32-13GC, Hieroglyph ストラクチャー）：間隙水中の両成分濃度は海水中濃度にほぼ等しい濃度から海底面下 0.4 mbsf（m below sea floor）程度にかけて急激に低下し（SMI（Sulfate Methane Interface）深度は 0.4 mbsf），この深度（0.3 ～ 0.4 mbsf）において堆積物中に炭酸塩が観察された，(ii) 参照コア（LV36-6H）：間隙水中両成分濃度はいずれの深度においても大きな変化は見られず SMI が観察されなかった，(iii) および (iv) 湧出ストラクチャー内から採取されたメタンハイドレート非含有コア（(iii) LV32-12HC（Kitami ストラクチャー）と (iv) LV32-05GC（CHAOS ストラクチャー））。メタンハイドレート非含有は目視観察による）：間隙水中両成分は海底面下深度 1 mbsf および 0.7 mbsf 程度までは海水中濃度

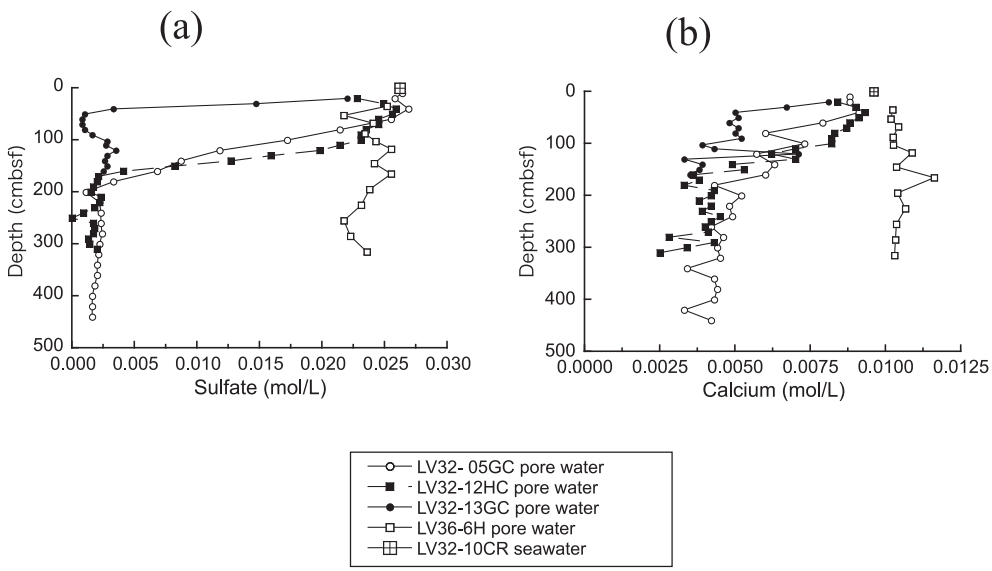


図 3　堆積物間隙水および海水中の硫酸イオン濃度とカルシウム濃度の深度プロファイル．（a）硫酸イオン濃度，（b）カルシウム濃度．

Fig. 3　Depth profiles of sulfate and calcium concentrations in pore water and seawater samples. Concentrations of（a）sulfate and（b）calcium.

と同等レベルであったがその深度を境に急激に低下し，同時に炭酸塩の存在が観察された。

一般に SMI 深度は湧昇メタンフラックスの強度に依存するので（Borowski *et al.*, 1996, 1999），最も強いメタンフラックスの強度は LV32-13GC コアであり，以下順に LV32-12HC, LV32-05GC，LV36-6H コアと減少していたと考えられる。

硫酸還元によるメタンの酸化分解反応はその進行に伴い，上述のように HCO_3^- が生成する。すなわち，反応の進行の結果として堆積物間隙水中で炭酸塩鉱物が過飽和に達し，炭酸塩（炭酸カルシウム）が生成すると考えられる。この反応機構は，湧出ストラクチャーから採取した堆積物コア間隙水中硫酸イオン濃度とカルシウム濃度の深度プロファイルの間に相関が見られること（LV32-12HC: R^2 = 0.93，LV32-05GC: R^2 = 0.87，LV32-13GC: R^2 = 0.99（n = 8; 海底面直下からメタンハイドレート存在深度まで）），図 4a および 4b に示すように堆積物中炭酸塩の分布が間隙水中硫酸イオンとカルシウム濃度の低下しはじめた深度領域に一致することからも支持される。調査船上での採取直後のコア観察では LV32-05GC コア中に炭酸塩が目視観察されなかったが，図 3a および 3b に示す間隙水中硫酸イオンとカルシウムの深度プロファイルに基づくと，堆積物コア中に炭酸塩が存在しているが目視観察されなかった可能性が考えられる。

海水試料（LV32-10CR）と LV32-13GC メタンハイドレート含有コアの海底面直下から 0.4 mbsf までの間隙水中硫酸イオン濃度とカルシウム濃度の低下の相関関係を示したのが図 5 中の線（a）である。同様に LV32-12HC コア間隙水の硫酸イオン濃度とカルシウム濃度の低下の相関関係を 1.0 ～ 1.6 mbsf で示したのが図 5 中の線（b）である。1.0 mbsf から 1.6 mbsf 間の両者の相関関係を検討した理由は，図 4b に示すように間隙水中硫酸イオンがこの深度領域で低下しており，すなわちこの深度範囲で硫酸還元によるメタンの酸化分解がおこなわれており，その際の炭酸塩生成におけるカルシウムの消費割合を明らかにするためである。

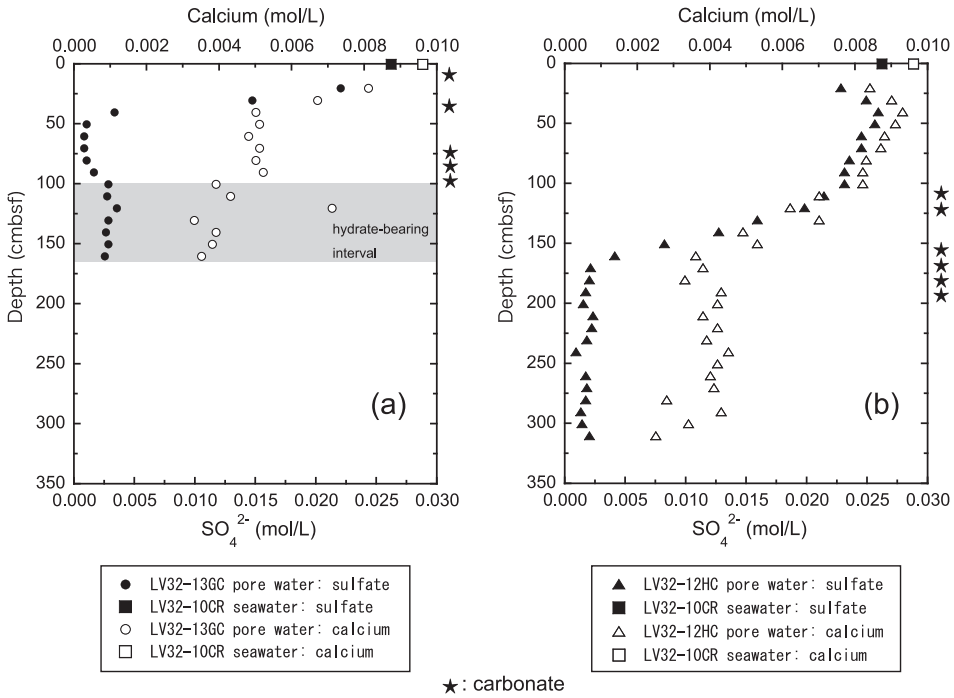


図 4　堆積物間隙水および海水中の硫酸イオン濃度とカルシウム濃度の変化と炭酸塩存在深度との関係.
（a）LV32-10CR 海水および LV32-13GC コア間隙水中硫酸イオン濃度とカルシウム濃度,
（b）LV32-10CR 海水および LV32-12HC コア間隙水中硫酸イオン濃度とカルシウム濃度.

Fig. 4　Depth profiles of sulfate and calcium concentrations in pore water and carbonate distribution in sediment cores.
（a）concentrations of sulfate and calcium in both LV32-10CR seawater and LV32-13GC pore water and（b）concentrations of sulfate and calcium in both LV32-10CR seawater and LV32-12HC pore water.

図 5 中の 2 本の回帰直線（それぞれ線（a）は LV32-10CR 海水中濃度と LV32-13GC コア間隙水中濃度，線（b）は LV32-12HC コア間隙水中濃度についての回帰直線。相関係数（R^2）は，（a）：0.97，（b）：0.82）の勾配はよく一致しており，硫酸還元によるメタンの酸化分解反応で生じた全炭酸水素イオンの中でのカルシウムが消費する割合が両コア（LV32-12HC と -13GC）中においてほぼ同じ割合であることを示す。一方，Mg/Ca 比は炭酸塩生成を見積もるのに有用である。Kitami ストラクチャーの海底面上 5 m で採水した海水試料（LV32-10CR）の Mg/Ca 比は 5.7 であり，この値からの変動を考察した。この時にカルシウムが優先的に使用されるのかそれともマグネシウムも一定の割合で使用されているのかどうかを調べるために，LV32-12HC コア間隙水の 1.0 ～ 1.6 mbsf のカルシウムとマグネシウムのモル濃度の相関関係を図 6 に示す。この深度領域内でカルシウム濃度が 54％低下しているにも関わらずマグネシウム濃度は 2％の低下に過ぎず，この領域では間隙水中のカルシウムのみが優先的に消費され，この間のマグネシウム濃度とカルシウム濃度の比は 6.4 から 14.3 に急増している。

1-2）嫌気性還元反応に依存しない間隙水中保存成分の化学

一般に塩化物イオン，ナトリウム，カリウムは，それらが化学的に保存性の性質ゆえに嫌気性硫酸還元反応には依存しない（すなわち前述の反

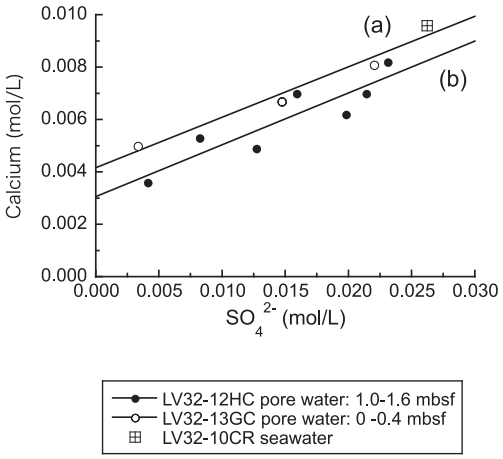


図 5　間隙水中硫酸イオン濃度とカルシウム濃度との関係.
(a) LV32-10CR 海水および LV32-13GC コア間隙水中（0 ～ 0.4 mbsf）硫酸イオン濃度とカルシウム濃度の回帰直線,
(b) LV32-12HC コア間隙水中（1.0 ～ 1.6 mbsf）硫酸イオン濃度とカルシウム濃度の回帰直線.

Fig. 5　Relationship between concentrations of sulfate and calcium in pore water samples. (a) a linear regression line through concentrations of sulfate and calcium in both LV32-10CR seawater and LV32-13GC pore water (0–0.4 mbsf) and (b) a linear regression line through concentrations of sulfate and calcium in LV32-12HC pore water (1.0–1.6 mbsf).

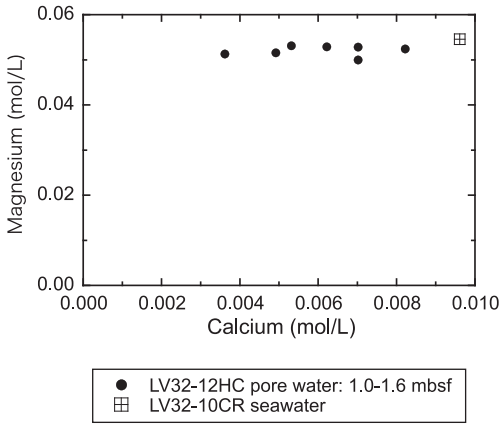


図 6　間隙水中カルシウム濃度とマグネシウム濃度との関係.

Fig. 6　Relationship between concentrations of calcium and magnesium in pore water samples.

応により増減する化学種とは反応しない)。これらの化学種の濃度に関して以下に大別した（図 7 に示す）;

(i) メタンハイドレート含有コア (LV32-13GC) 間隙水中の保存性成分の濃度はメタンハイドレート生成・存在によって強く影響を受けている。海底面直下の間隙水中のこれらの濃度は海水中濃度と同レベルであるがメタンハイドレート存在深度では濃度の急激な低下が見られた。これはコア回収中のメタンハイドレート分解による純水に近い水による濃度低下であると考えられる。このコア中のメタンハイドレート生成は Soloviev and Ginsburg（1997）の water-segregation モデルによると考えられる。すなわち，海底下深部からの湧昇ガスが間隙水をガスで飽和させ，さらに続く湧昇ガスにより過飽和が生じたときにメタンハイドレート生成が開始したと考えられる。気体状のガスは堆積物中から水分子を抽出してメタンハイドレート生成に使用されたと考えられる。このモデルを堆積物中含水率の変化から考察すると，メタンハイドレートを含まない(目視観察による) コアでは海底面直下の含水率が 66 ～ 74%に対して，メタンハイドレート含有コア（LV32-13GC, Hieroglyph ストラクチャー）では海底面直下 0.2 mbsf において 47%の含水率であり，堆積物中間隙水そして直上の海水がメタンハイドレート生成に使われたことが強く示唆される。さらに LV32-13GC コアでは海底下深部からの湧水の兆候は見られていない（間隙水中溶存成分濃度および安定同位体比（後述））こともこの考えを支持する。すなわち，Hieroglyph ストラクチャーでは湧水を伴わないガスだけが湧出している可能性が考えられ，このことは庄子ほか（2009）の報告とよく一致する。

(ii) 参照コア（LV36-6H）では，コア中成分濃度は有意な変化傾向は見られなかった。一方，すべてのコア間隙水中カリウム濃度が海水中濃度

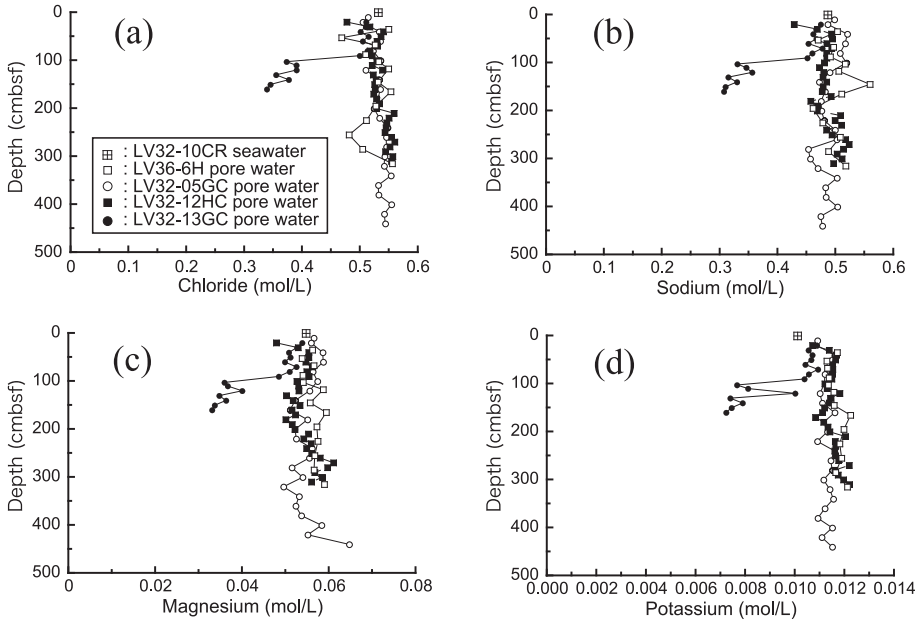


図 7　堆積物間隙水および海水中の塩化物イオン，ナトリウム，マグネシウム，カリウム濃度の深度プロファイル．
（a）塩化物イオン濃度，（b）ナトリウム濃度，（c）マグネシウム濃度，（d）カリウム濃度．

Fig. 7　Depth profiles of concentrations of chloride, sodium, magnesium and potassium in pore water and seawater samples.
Concentrations of（a）chloride,（b）sodium,（c）magnesium,（d）potassium.

より高く（最大 13%），Matveeva *et al.*（2003）と同様であったが，その理由は明確ではない。この現象は湧出ストラクチャーのコアだけではなく参照コア間隙水でも同様であり，海底下深部からの高濃度カリウムを含む湧水の存在（特定の湧出ストラクチャーのみの特性）とは考えにくい。XRD 測定により堆積物中にカリウム–長石，雲母が検出されていることから，これらの鉱物の変質によりカリウムが間隙水中に供給された可能性がある。深度 2.0 mbsf から 2.5 mbsf にかけて硫酸イオンおよび塩化物イオン濃度がいずれも約 9% 低下し 2.5 mbsf 付近でのメタンハイドレート分解が示唆された。しかしカルシウム，マグネシウム，カリウムの濃度の低下はいずれも 1%未満であった。一方ナトリウム濃度は約 10%増加しておりこれらの濃度変化の理由は今後の検討が必要である。

（iii）Kitami ストラクチャーから採取したコア（LV32-12HC）は海底面に近いコア上部 0.2 ～ 0.4 mbsf での間隙水中の測定成分（塩化物イオン，硫酸イオン，ナトリウム，カリウム，マグネシウム，カルシウム）濃度の低下とメタン濃度の増加が観察された。メタンハイドレート含有コア（LV32-13GC）のメタンハイドレート存在深度における挙動と比較すると，この不思議な挙動は海底面直下（0.2 mbsf もしくはより浅い深度）にメタンハイドレート含有層があった可能性も考慮に入れる必要があろう。しかし含水率の変化は観察されなかった。一方，1.6 mbsf からは深度の増加とともにナトリウム，カリウム，塩化物イオン濃度そして非保存性成分であるカルシウムとマグネシウム濃度がいずれも増加する傾向が見られた（図 3b および図 7）。この現象は，海底面下深度の違いによりそれぞれ異なる水の存在，すなわ

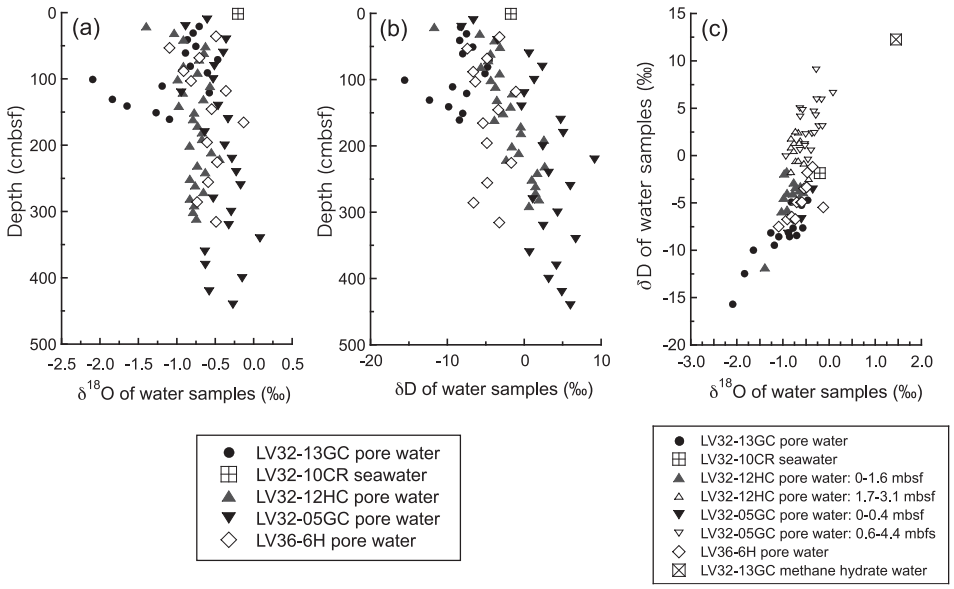


図 8　堆積物間隙水および海水のδ^{18}O とδD の深度プロファイル．
（a）δ^{18}O，（b）δD，（c）δ^{18}O とδD の関係．

Fig. 8　Depth profiles of δ^{18}O and δD of pore water and seawater samples.
（a）δ^{18}O，（b）δD，（c）relationship between δ^{18}O and δD of water samples.

ち最上部は海水の浸透もしくは変質した海水，1.6 mbsf より深い部位では湧水の影響を受けていると考えられる。この仮説は同位体比測定の結果（下記）で確かめられた。一方 1.4 ～ 1.8 mbsf では間隙水中のナトリウム，カリウム，マグネシウムがそれぞれ約 5%，カルシウムが約 30%そして硫酸イオン濃度が約 80%低下し，かつδ^{18}O およびδD が増加（δ^{18}O: 0.3‰，δD: 1.2‰）した。この現象は上述の硫酸還元時の硫酸イオン濃度の低下と炭酸塩生成によるカルシウム濃度の低下のほかに，含有メタンハイドレートの分解が考えられる。しかし 1.4 ～ 1.8 mbsf では塩化物イオン濃度は変化していない。メタンハイドレート分解時に放出される水に間隙水中濃度よりも高濃度の塩化物イオンが含まれていた例が Pogodaeva *et al.*（2007）によって報告されているので，LV32-12HC コアの 1.4 ～ 1.8 mbsf で塩化物イオン濃度が変化しない理由は，含有メタンハイドレートの分解に伴い塩化物イオンを含む水の放出の可能性もある。

（iv）CHAOS ストラクチャーから採取したコア（LV32-05GC）では，0.4 mbsf 程度から深部で塩化物イオン濃度が深度の増加とともに緩やかに 4%程度高くなっており，コア直下深部においてメタンハイドレート存在が示唆される。

2）水試料（堆積物間隙水，海水，メタンハイドレート水）の安定同位体

Kitami ストラクチャーの海底面上 5 m から採取された海水試料（LV32-10CR）のδ^{18}O およびδD 測定値は，図 8 に示すようにそれぞれ－0.2‰と－1.8‰であり，これらの値は Derugin 海盆においてこれまでに測定された値と同等であった（Mazurenko *et al.*, 2005）。本研究では下記に分類する間隙水などの水試料の測定結果について考察をおこなった。

（i）メタンハイドレート含有コアおよび（ii）参照コア

LV32-13GC（Hieroglyph ストラクチャー）コア中のメタンハイドレートを含まない深度領域（0 ～ 1 mbsf）と参照コア（LV36-6H）の間隙水

の$\delta^{18}O$およびδD測定値は，海水の値よりもそれぞれ0.5 ～ 1.0‰と 0 ～ 7‰軽いことがわかった。これらは海底下深部からの軽い$\delta^{18}O$およびδDの湧水の存在を示すのではなく，初期続成作用によって海水が変質した間隙水と考えられる。すなわち，この仮定は上述のように海水および間隙水中成分濃度の類似からも支持され，Hieroglyphストラクチャーでの活発なガス湧出が湧水活動を伴っている可能性は極めて低いと考えられる。この考えは庄子ほか（2009）の報告とよく一致する。

メタンハイドレート含有コア（LV32-13GC）の間隙水，海水，およびメタンハイドレート水のδDと$\delta^{18}O$には図8cに示すように強い正の相関が見られた（$R^2 = 0.94$，n = 29）。メタンハイドレート存在深度の間隙水の測定では最も軽い$\delta^{18}O$（－2.1‰）とδD（－15.6‰）が得られ，メタンハイドレート水（LV32-13GCコア）の$\delta^{18}O$（1.4‰）とδD（12.3‰）は前述の最も軽い$\delta^{18}O$とδDの値よりそれぞれ3.5‰および27.9‰重く，メタンハイドレート生成時の同位体分別の報告値（Maekawa and Imai, 2000; Maekawa, 2004）よりも大きかった。メタンハイドレート含有コア（LV32-13GC）と参照コア（LV36-6H）の間隙水の$\delta^{18}O$とδDの間には高い相関が見られた（$R^2 = 0.89$）。

（iii）LV32-12HCコア（Kitamiストラクチャー）および（iv）LV32-05GCコア（CHAOSストラクチャー）

LV32-12HCコアとLV32-05GCコアの間隙水では上述のような変化は認められず，LV32-05GCコアでは0.4 mbsfまでの海底面直下の間隙水のみで初期続成作用により変質した海水が見られるが，この深度より深い領域では海水よりも重い水素（δD）からなる水が見られる（$\delta^{18}O$も海水のそれよりも重い深度がある）。ほぼ同様の挙動はKitamiストラクチャーLV32-12HCコア間隙水でも見られた。さらにδDが異常に重い水がCHAOSストラクチャー（LV32-05GC）とKitamiストラクチャー（LV32-12HC）のそれぞれ0.4 mbsfと1.6 mbsf以深で観測された。

LV32-05GCおよび-12HCコアの浅部間隙水（LV32-05GCコアは0.4 mbsfまで，LV32-12HCコアは1.6 mbsfまで）のδDと$\delta^{18}O$は，上述の水試料（LV32-13GCコア間隙水，メタンハイドレート水，海水）と同一の直線上に分布する（図8c）。これらの結果は，これらの水の起源が同一であり，初期続成作用により変質した海水であることを示すと考えられる。一方，LV32-05GCコアの0.4 mbsf以深およびLV32-12HCコアの1.6 mbsf以深の間隙水のδDが異常に重い理由は明確ではないが，これらの同位体測定結果はメタンハイドレート分解水の影響ではなく海底下深部からの湧水の影響を示唆する。このδDの上昇は，（1）含水鉱物交換反応（重水素は鉱物中よりも水相に濃縮される）および（2）水素を含むH_2S，CH_4，H_2等のガスとの交換反応（重水素はガス相よりも水相に濃縮される（Sharp, 2007））等が考えられるが，この場合にはδDと$\delta^{18}O$の両方の増加が考えられ，本研究結果からは結論づけることは困難である。

水の流入，混合，変質等を考察する際や水の起源に関する情報を得るために，前述のように水分子の酸素・水素それぞれの同位体比の相関（δDと$\delta^{18}O$の相関など）を用いる場合のほか，同位体比と溶存イオン濃度との相関（$\delta^{18}O$と塩化物イオンの相関など）を用いることがある。本研究対象の湧出ストラクチャーでは，海底下深部から同位体比や塩濃度の異なる水の湧出，メタンハイドレート生成および分解に伴う塩濃度と同位体比の変化，堆積物中への海水の浸透による塩濃度と同位体比の変化などが複雑に関連することが考えられるので，それぞれの相関を一元化する試みとして塩濃度比と$\delta D/\delta^{18}O$比との相関解析の可能性について検討した。溶存化学種として，間隙水中での化学反応の関与が低い塩化物イオン，ナトリウム，カリウムを選定した（K/Na比およびCl^-/Na比）。イオン濃度比はメタンハイドレート生成による濃縮やメタンハイドレート分解時の希釈では変化しないと考えられるので，もし変化した場合にはイオン濃度比の異なる水の流入と考えることが可能であろう。一方δDと$\delta^{18}O$の比を用

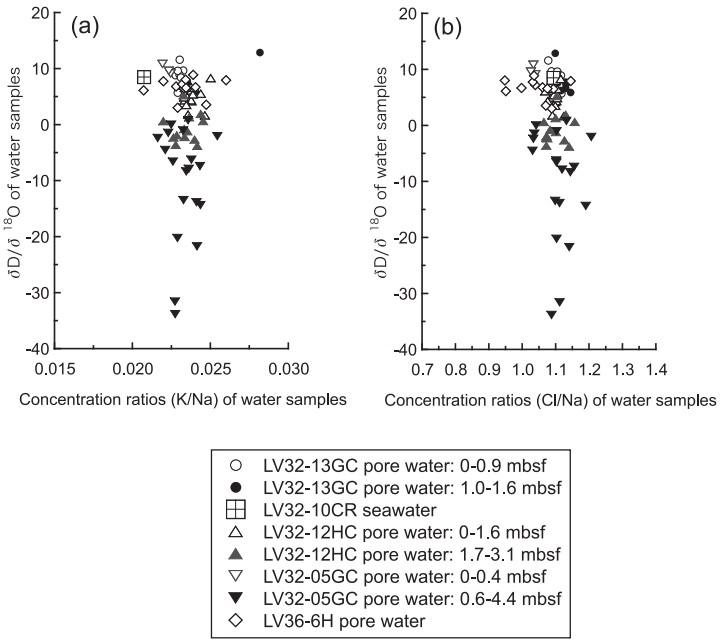


図 9　堆積物間隙水および海水のδD/ δ18O とイオン濃度比との関係.（a）δD/ δ18O とイオン濃度比（K/Na）の関係,（b）δD/ δ18O とイオン濃度比（Cl-/Na）の関係.

Fig. 9　Relationship between δD/δ18O and concentration ratios（K/Na or Cl-/Na）of pore water and seawater samples.
（a）Relationship between δD/δ18O and concentration ratio（K/Na）,（b）Relationship between δD/δ18O and concentration ratio（Cl-/Na）.

いることにより，δ18O とδD をそれぞれ x・y 軸とする相関図では表すことが困難だったわずかな変化を拡大して表記することが可能である。図 9a にはδD/δ18O 比と K/Na 比の相関を，図 9b にはδD/δ18O 比と Cl^-/Na 比との相関を示す。海水，参照コア間隙水，メタンハイドレート含有コアのメタンハイドレートを含まない深度の間隙水の値が集中しており，前述と同様にこれらが海水由来であることを支持する。メタンハイドレート含有深度の間隙水中にはコア回収時の分解に伴うメタンハイドレート水の影響があったと考えられるが（図 7 に示すように各イオン濃度の低下が著しい），図 9 の相関からはこの深度の間隙水も海水由来であることを支持する。一方 LV32-05GC および -12HC コアの深部間隙水中のイオン濃度比は海底面直下の浅い深度のそれらとの間に差は見られないが，同位体比は大きく異なり（δD/δ18O 比が減少する），海水と同位体比の異なる湧水（特に非常に重い水素を含む湧水）の存在が見られた。

IV. ま と め

ロシア連邦共和国サハリン島沖合北東の Derugin 海盆の 3 カ所の湧出ストラクチャーから採取した堆積物コア間隙水を地球化学の観点より研究した。すなわち，Derugin 海盆の湧出活動の違いについて，メタンハイドレート含有の有無，海底下深部からの湧水の存在の有無に関して比較研究をおこなった。

間隙水中溶存イオン濃度および間隙水酸素水素安定同位体比の深度プロファイル，堆積物中含水率などの測定を通して，湧出環境の地球化学的な

特徴を調べ，イオン分布，海底下深部からのフリーガスフラックスおよび気体が飽和した湧水について検討した。

採取した海底表層型ハイドレートの化学分析より，海底下深部からの気体状の湧昇メタンが堆積物中から水分子を抽出してメタンハイドレートを生成したことが示唆された。

Hieroglyph ストラクチャーから採取された表層型ハイドレートには海底下深部からの湧水の痕跡は見られなかった。しかし，CHAOS および Kitami 湧出ストラクチャーから採取した堆積物コア間隙水には，その深部において異常に重い水素同位体比を持つ水からなる湧水の影響が示された。

謝　辞

本研究試料は CHAOS 2003–2005 プロジェクトにおいて R/V Akademik Lavrentyev（Vladivostok, Russia）を用いて採取された。第 31・32・36 次調査の乗組員および乗船研究者各位に深く感謝いたします。

本稿を査読していただき大変有益な助言を下さった内田 隆氏（University of Calgary）と早稲田 周氏（石油資源開発株式会社）に深く感謝いたします。本稿執筆および修正にあたり有益なご助言ご指摘を頂いた松本 良氏（東京大学）に深く感謝いたします。本稿を本特集号に掲載する機会を与えて下さいました地学雑誌特集号編集委員会の方々に記して厚く謝意を表します。

本研究遂行にあたっては，日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究（A）14254003，基盤研究（A）18206099，基盤研究（C）15550060，基盤研究（C）17550069，基盤研究（C）19550077），文部科学省科学研究費補助金（若手研究（B）19740323），北見工業大学経費（教育研究費および学長裁量研究費補助金）等の助成を受けています。記して厚く謝意を表します。

文　献

Aloisi, G., Wallmann, K., Bollwerk, S.M., Derkachev, A., Bohrmann, G. and Suess, E.（2004）: The effect of dissolved barium on biogeochemical processes at cold seeps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 1735–1748.

Biebow, N., Kulinich, R. and Baranov, B. eds.（2003）: *Cruise Report: RV Akademik M.A. Lavrentiev Cruise 29, Leg I and Leg II. GEOMAR Report*, **110**, GEOMAR.

Boetius, A., Ravenschlag, K., Schubert, C.J., Rickert, D., Widdel, F., Gieske, A., Amann, R., Jorgensen, B.B., Witte, U. and Pfannkuche, O.（2000）: A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, **407**, 623–626.

Borowski, W.S., Paull, C.K. and Ussler, W.III.（1996）: Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate. *Geology*, **24**, 655–658.

Borowski, W.S., Paull, C.K. and Ussler, W.III.（1999）: Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates. *Marine Geology*, **159**, 131–154.

Cranston, R.E., Ginsburg, G.D., Soloviev, V.A. and Lorenson, T.D.（1994）: Gas venting and hydrate deposits in the Okhotsk Sea. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, **41**, 80–85.

Ginsburg, G.D. and Soloviev, V.A.（1998）: *Submarine Gas Hydrate*. VNIIOkeangeologia, St. Petersburg, 216p.

Ginsburg, G.D., Soloviev, V.A., Cranston, R.E., Lorenson, T.D. and Kvenvolden, K.A.（1993）: Gas hydrates from the continental slope, offshore Sakhalin Island, Okhotsk Sea. *Geo-Marine Letters*, **13**, 41–48.

八久保晶弘・坂上寛敏・南　尚嗣・布川　裕・庄子仁・Matveeva, T.・Jin, Y.K.・Obzhirov, A.（2009）: オホーツク海天然ガスハイドレートの同位体組成とその結晶特性．地学雑誌，**118**，207–221.

Henriet, J.P. and Mienert, J.（1998）: *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climatic Change. Geological Society Special Publication*, **137**, Geological Society, London, 333p.

Iversen, N. and Jorgensen, B.B.（1985）: Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from Kattegat and Skagerrak（Denmark）. *Limnology and Oceanography*, **30**, 944–955.

Jin, Y.K., Obzhirov, A., Shoji, H. and Mazurenko, L.（2006）: *Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea（CHAOS-II Project）. Report of R/V Akademik M.A.Lavrentyev Cruise 36, Vladivostok - St.Petersburg*, VNIIOkeangeologia, St. Petersburg, 127p.

Khlystov, O.M.（2006）: New findings of gas hydrates in the Baikal bottom sediments. *Russian Geology and Geophysics*, **47**, 979–981.

Kida, M., Khlystov, O., Zemskaya, T., Takahashi, N., Minami, H., Sakagami, H., Krylov, A., Hachikubo, A., Yamashita, S., Shoji, H., Poort, J. and Naudts, L.（2006）: Coexistence of structure I and II gas hydrates in Lake Baikal suggesting gas sources from microbial and thermogenic origin. *Geophysical Research Letters*, **33**, L24603, doi:10.1029/2006GL028296.

Maekawa, T.（2004）: Experimental study on isotopic fractionation in water during gas hydrate formation. *Geochemical Journal*, **38**, 129–138.
Maekawa, T. and Imai, N.（2000）: Hydrogen and oxygen isotope fractionation in water during gas hydrate formation. *Annals New York Academy of Sciences*, **912**, 452–459.
Matsumoto, R., Uchida, T. and Waseda, A.（2004）: A special issue devoted to the occurrence, distribution and nature of gas hydrate in Nankai Trough, Japan. *Resource Geology*, **54**.
Matveeva, T., Soloviev, V., Wallmann, K., Obzhirov, A., Biebow, N., Poort, J., Salomatin, A. and Shoji, H.（2003）: Geochemistry of gas hydrate accumulation offshore NE Sakhalin Island（the Sea of Okhotsk）: Results from the KOMEX-2002 cruise. *Geo-Marine Letters*, **23**, 278–288.
Matveeva, T., Soloviev, V., Shoji, H. and Obzhirov A. eds.（2005）: *Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea（CHAOS Project Leg I and Leg II）. Report of R/V Akademik M.A.Lavrentyev Cruise 31 and 32*, VNIIOkeangeologia, St.Petersburg, 164p.
Max, M.D.（2003）: *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 414p.
Mazurenko, L., Matveeva, T., Soloviev, V., Prasolov, E., Logvina, E., Shoji, H., Hachikubo, A., Minami, H. and Sakagami, H.（2005）: Hydrogeochemical and isotopic signatures of gas hydrate-forming fluids offshore NE Sakhalin（The sea of Okhotsk）: Results from the CHAOS-2003 cruises. *Proccedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrate*, 931–936.
Paull, C.K. and Dillon, W.P.（2001）: *Natural Gas Hydrates Occurrence Distribution and Detection. Geophysical Monograph*, **124**, American Geophysical Union, Washington, DC, 315p.
Pogodaeva, T.V., Zemskaya, T.I., Golobokova, L.P., Khlystov, O.M., Minami, H. and Sakagami, H.（2007）: Chemical composition of pore waters of bottom sediments in different Baikal basins. *Russian Geology and Geophysics*, **48**, 886–900.
Sharp, Z.（2007）: *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Education, Inc., NJ, USA, 344p.
Shoji, H., Soloviev, V., Matveeva, T., Mazurenko, L., Minami, H., Hachikubo, A., Sakagami, H., Hyakutake, K., Kaulio, V., Gladysch, V., Logvina, E., Obzhirov, A., Baranov, B., Khlystov, O., Biebow, N., Poort, J., Jin, Y.K. and Kim, Y.（2005）: Hydrate-bearing structures in the Sea of Okhotsk. *EOS*, **86**, 13–24.
庄子　仁・Jin, Y.K.・Obzhirov, A.・Salomatin, A.・Baranov, B.・Gladysh, V.・八久保晶弘・南　尚嗣・山下　聡・高橋信夫（2009）: オホーツク海のメタンハイドレートとプルーム. 地学雑誌, **118**, 175–193.
Sloan E.D. and Koh, C.A.（2008）: *Clathrate Hydrates of Natural Gases Third Edition*. CRC Press, USA, 537–642.
Soloviev, V.A. and Ginsburg, G.D.（1997）: Water segregation in the course of gas hydrate formation and accumulation in submarine gas-seepage fields. *Marine Geoogy*, **137**, 59–68.
戸丸　仁・南　尚嗣・庄子　仁・蛭田明宏・松本　良・陸　尊礼・Fehn, U.・Jin, Y.K.・Obzhirov, A.（2009）: オホーツク海および日本海に胚胎する表層型ガスハイドレート鉱床における間隙水のハロゲンと放射性ヨウ素同位体（^{129}I）の地球化学. 地学雑誌, **118**, 111–127.
Wallmann, K., Tischenko, P., Pavlova, G., Domeyer, B., Repschlager, J., Khodorenko, N. and Sagalayev, S.（2002）: Pore water geochemistry. in *KOMEX II. Cruise report, RV Akademik Lavrentyev Cruise LV29* edited by Biebow, N., Kulinich, R. and Baranov, B, 51–92.

（2008 年 11 月 17 日受付，2009 年 1 月 28 日受理）