

短 報
 Short Article

日本海東縁ガスハイドレート調査 (MD179) で得られた 海底表層堆積物中の間隙水溶存ガス分析

八久保 晶弘*・柳川 勝紀**・戸丸 仁**・松本 良**

(Received May 28, 2012 ; accepted July 10, 2012)

Dissolved gas analysis of pore water in subsurface sediments retrieved at eastern margin of Japan Sea (MD179 gas hydrates cruise)

Akihiro Hachikubo, Katsunori Yanagawa, Hitoshi Tomaru and Ryo Matsumoto

Abstract : We investigated molecular and stable isotope compositions of dissolved gas in pore water in subsurface sediment cores that were retrieved from the eastern margin of Japan Sea during the MD179 cruise onboard *R/V Marion Dufresne* in June 2010. Hydrate-bearing sediment cores retrieved from Umitaka Spur in the Joetsu Basin showed high ^{13}C concentrations of methane, indicating its thermogenic origin, whereas those at Joetsu Knoll partly contained microbial methane because ^{13}C and deuterium are both depleted. Other sediment cores without gas hydrates showed mainly microbial methane formed via CO_2 reduction. The profiles of methane and CO_2 in the sediments showed a minimum concentration of ^{13}C at SMI (sulfate-methane interface) depth. The concentration of methane in the sediments increased dramatically beneath the shallow SMI depth in the Joetsu Basin, indicating active microbial methane generation.

Keywords: gas hydrate, microbial, thermogenic, headspace gas, methane, stable isotope

1. はじめに

海底表層堆積物中に存在する、いわゆる表層型天然ガスハイドレートが近年、世界各地で発見・報告されている。水分子で構成される結晶固体に閉じ込められた膨大な量の天然ガスがどのように作られ、移動し、ガスハイドレートを生じたのか、これを知る手がかりとして、ガス組成および炭化水素ガス等の安定同位体比の分析が研究者の間で行なわれてきた。

日本海上越沖では、2004年に基礎試錐「佐渡南西沖」の掘削調査が海鷹海脚上で行なわれ、海底下約 400 ~ 2,000 m 深の各種層序データが得られている。門澤ほか (2006) によれば、海底下 1,900 m 以深のガスデータのメタン炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) は熱分解起源ガスを示す一方、浅層ではガス中のメタンの割合が増加し、かつその $\delta^{13}\text{C}$ が小さくなるため、微生物起源ガスの混入が考えられる。また、この基礎試錐掘削前に海底面からガスハイドレート塊が回収されており、そのメタン $\delta^{13}\text{C}$ は -37.3 ~ -37.1‰ と比較的大きく、熱分解起源ガスであることを示している。その

後も同海域では海底表層堆積物中の天然ガスハイドレート調査が継続され、海鷹海脚および上越海丘にて多数の試料が採取されている (Matsumoto *et al.*, 2005; 松本ほか, 2009; Hiruta *et al.*, 2009)。松本ほか (2009) によれば、ガスハイドレート中のメタン $\delta^{13}\text{C}$ はそれぞれ海鷹海脚で -39 ~ -35‰、上越海丘で -58 ~ -52‰ の範囲にあり、後者の値がやや小さい理由は微生物起源メタンの混入によるものと考えられている。また、海鷹海脚・上越海丘頂部のガストムニー帯から離れると、間隙水溶存ガスは $\delta^{13}\text{C}$ の小さい微生物起源メタンが卓越するが、それでもなお硫酸塩-メタン境界 (SMI : Sulfate-Methane Interface) は海底下 5 m 弱程度と比較的浅い。このことから、これらの調査海域では微生物起源メタンの供給が元々大きく、その中で熱分解起源ガスがスポット的に堆積層深部から上昇し、一部では混合しているものとみられる。

ただし、典型的な熱分解起源ガスはエタン・プロパンなどを多く含むのに対し、日本海上越沖の表層堆積物中のガスハイドレートおよび間隙水溶存ガスはこれらをほとんど含んでいない。エタン (C_2)・プロパン (C_3) に対するメタン (C_1) のモル比である $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ はいずれも 100 以上であり (松本ほか, 2009), Bernard *et al.* (1976) のダイアグラム上で示される熱分解起源ガスの範囲 ($\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3) < 100$) から外れている。深層の熱分解起源ガスと浅層

* 北見工業大学環境・エネルギー研究推進センター Environmental and Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology

** 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻 Department of Earth and Planetary Science, University of Tokyo

の微生物起源ガスの間の遷移過程が注目されるところだが、この調査海域における従来のピストンコアリングで回収された海底表層堆積物は長いものでも 8 m 深程度までであり、基礎試錐「佐渡南西沖」で得られている 400 m 以深のデータとの間には空白領域が存在している。

2010 年 6 月に実施された調査船 Marion Dufresne 号による MD179 航海では、海底表層の天然ガスハイドレート調査を主目的として、日本海東縁の上越沖・富山トラフ・西津軽海盆・西奥尻海嶺にて最長 50 m のピストンコアラ等を用いた海底表層堆積物採取が行なわれた。本稿では、これらの堆積物試料から得られた間隙水溶存ガスの分析結果に焦点を絞り、日本海上越沖の測定結果を中心として、ガス組成およびメタンの炭素・水素同位体比からガス起源について考察する。

2. 海底表層堆積物コアからの試料採取および分析方法

2.1 海底表層堆積物コア

海底表層堆積物コアの採取地点を図 1 に示す。使用したコアラはピストンコアラ（最大長さ約 50 m）、重力コアラ（最大長さ 25 m）、ボックスコアラ（断面形状が 25 cm 平方、長さ 12 m）の 3 種類である。上越沖で実施されたコアリングのうち、下記のガス分析用試料採取を実施したものは計 15 本である。当地では 4 本の天然ガスハイドレート含有堆積物コアが採取されている（海鷹海脚では MD179-3305G, MD179-3306, 上越海丘では MD179-3317, MD179-3318C）。ボックスコアラで採取された MD179-3318C を除く 3 コアでは、コア回収時のガスハイドレート解離にともなうコアラ内の圧力上昇により、回収時にコ

ア上部の堆積層がいずれも失われている。MD179-3305G ではハイドレート結晶のみ回収されたため、間隙水溶存ガス試料は存在しない。MD179-3306 と MD179-3317 については堆積物上部の失われた部分の長さがそれぞれ約 3 m, 約 7.5 m と見積もられている。他の海域では、富山トラフ (MD179-3325G), 西津軽海盆 (MD179-3326G), 西奥尻海嶺 (MD179-3327G, 3328C, 3329G) が採取されている。

2.2 ヘッドスペースガス

海底表層堆積物の間隙水中に溶存するガスは、ヘッドスペースガス法により採取された。ピストンコアラおよび重力コアラの場合、堆積物入りのインナーチューブをパイプカッターで 1.5 m おきにカットした後、その断面から 5 ml プラスチックシリンジを用いて堆積物 10 ml を採取した。コア上部の約 5 m 分については、コアをさらに半割した断面から 0.5 m おきに密に採取した。ボックスコアラの場合、コア鉛直断面から 0.5 m おきに同様の方法で採取した。堆積物は実容積 25 ml のバイアル瓶にとり、NaCl 飽和水溶液 9.5 ml と塩化ベンザルコニウム 50 wt% 水溶液 0.5 ml を入れて封入し、5 ml のヘッドスペース部分をヘリウムガスで速やかに置換した後、バイアル瓶をよく振盪した。これにより、溶存ガスとヘッドスペースに出てきたガスとの平衡を実現した。なお、塩化ベンザルコニウムは殺菌剤として用いられている（早稲田・岩野, 2007）。

2.3 ボイドガス

ピストンコアラから取り出した堆積物入りのインナーチューブ内では、加圧状態のガスがボイド（空隙）を形成することがある。Gealy and Dubois (1971) の手法を踏襲し、以下の手順でこのボイドガスを採取した。まず、サーモビューアーを用いてインナーチューブ外側からボイドの

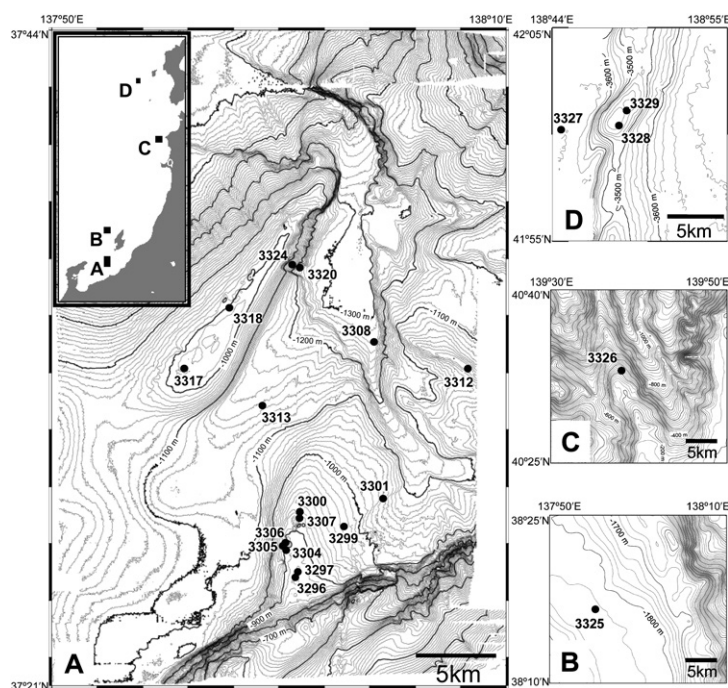


図 1 MD179 航海における海底表層堆積物コア採取地点
A：上越沖，B：富山トラフ，C：西津軽海盆，D：西奥尻海嶺。
A は等深線間隔 10 m，その他は 20 m。

有無をチェックし、ボイド部分をドリルで開口して 50 ml プラスチックシリンジを穴に差し、ガスを採取した後、予め真空引きした 5 ml バイアル瓶にガスを導いた。シリンジからバイアル瓶にガスを移す際、少量の空気コンタミは避けられないが、前述のヘッドスペースガス法よりもはるかに高濃度のガス試料が得られた。本稿ではボイドガス中のエタン炭素同位体比について報告する。

2.4 実験室におけるガス分析

これらのガス試料の測定方法および測定装置については Hachikubo *et al.* (2010) と同様である。まず、ガスクロマトグラフ (島津製 GC-14B) を用いてガス組成を求めた。検出器は TCD と FID が直列に接続されており、キャリアガスにはヘリウム、カラム充填剤には Sunpak S (信和化工製) を使用した。TCD では最初に空気成分を分離した後、メタン (高濃度の場合)、CO₂ および硫化水素を定量した。FID ではメタン (低濃度の場合)、エタン、およびプロパンを定量した。ガス組成・濃度データをもとに、連続フロー型安定同位体質量分析装置 (Thermo Finnigan 製 DELTA plus XP) を用いてメタンの $\delta^{13}\text{C}$ ・ δD 、およびエタン・CO₂ それぞれの $\delta^{13}\text{C}$ を求めた。なお、安定同位体比のスケールは VPDB ($\delta^{13}\text{C}$)、VSMOW (δD) にそれぞれ換算し、安定同位体比標準試料からの千分率偏差で表した。

間隙水溶存ガスの各成分の濃度については、ヘッドスペース法においてヘッドスペースに存在するガス量、およびその分圧で元の間隙水に溶け込んでいる溶存ガス量を計算し、これらの和を間隙水体积で除して求めた。間隙水体积は同深度の堆積物含水率データ (片岡ほか, 2012) から求めた。加えた NaCl 飽和水溶液と塩化ベンザルコニウム水溶液にはガスは溶解しないものと仮定した。

3. 測定結果および考察

間隙水溶存ガス中のメタン・エタン・プロパン・CO₂・硫化水素の各濃度、 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ のガス組成比、メタン $\delta^{13}\text{C}$ ・ δD 、エタン $\delta^{13}\text{C}$ 、CO₂ $\delta^{13}\text{C}$ の各安定同位体比の深さ方向プロファイル、調査海域毎に分類して図 2 (海鷹海脚)、図 3 (上越海丘)、図 4 (海鷹海脚・上越海丘を除く上越海盆)、図 5 (富山トラフ・西津軽海盆・西奥尻海嶺) にそれぞれまとめた。

3.1 SMI 深度付近の溶存ガス濃度・安定同位体比プロファイルの特徴

SMI 直下ではメタン濃度が急激に増加することから、西津軽海盆の MD179-3326G を除き、SMI 深度はどのコアでもおおむね 3~5 m 深付近にあると判断できる。この SMI 深度は AOM (Anaerobic Oxidation of Methane) によって生成する硫化水素の濃度ピーク (コア上部の失われた MD179-3306, 3317 では未検出)、さらにメタン $\delta^{13}\text{C}$ ・CO₂ $\delta^{13}\text{C}$ の極小ピークとよく対応している。メタン $\delta^{13}\text{C}$ の極小ピークは他のガス湧出域でもみられ (例えば Ussler III and Paull, 2008; Hachikubo *et al.*, 2010)、SMI 深度以浅ではメタン酸化により $\delta^{13}\text{C}$ が大きくなっていることから、SMI 直下の微生物活動によるメタン生産を裏付けている。

AOM によって軽いメタンが酸化されて軽い CO₂ が発生すると同時に、微生物が軽い CO₂ を還元することでさらに軽いメタンが生成する、言わばメタンの「リサイクル」(Borowski *et al.*, 1997) によって、SMI 深度付近のメタン $\delta^{13}\text{C}$ ・CO₂ $\delta^{13}\text{C}$ の両極小ピークが説明できる。

SMI 深度以下の 5~7 m 深付近ではメタン濃度が最大となり、さらに深くなるとメタン濃度はやや減少している。また、MD179-3304, MD179-3317 などいくつかの例外を除き、 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ も同様の傾向を示している。すなわち、SMI 深度直下における盛んな微生物活動によって、メタンがその場で生成して高濃度に蓄積されているものと考えられる。エタン・プロパン濃度の両深度プロファイルについては、SMI 深度以下の濃度は大きく変化していない。しかしながら、これらの濃度の絶対値についてはコアごとに違いがあり、例えば MD179-3297C, 3300C, 3304, 3306, 3307C, 3317, 3318C の 7 コアでは他のコアと比較してエタン濃度が 1 桁近く大きい。プロパンではエタンほど顕著ではないにしろ、ハイドレート含有コアの MD179-3306, 3317, 3318C の 3 コアで濃度が大きく、MD179-3304 もやや大きい。これらの傾向は $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ プロファイルにも反映されているが、SMI 深度以深の $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ はいずれのコアも 1,000 以上であり、微生物起源ガスが主体であると判断される。

3.2 メタン安定同位体比によるガス起源の考察

ガスハイドレートを含む MD179-3306, 3317, 3318C の各コアではメタン $\delta^{13}\text{C}$ が際立って大きく、特に海鷹海脚の MD179-3306 では約 -37‰ と極端に大きい。この値は門澤ほか (2006) の報告したガスハイドレート中のメタン $\delta^{13}\text{C}$ とほぼ合致する。ハイドレートが目視観察されていない MD179-3297C, 3300C, 3304, 3307C の各コアでもメタン $\delta^{13}\text{C}$ は比較的大きめであることから、エタン濃度の大きいコアではメタン $\delta^{13}\text{C}$ も大きいといえる。このことは、 $\delta^{13}\text{C}$ の小さいメタンを主とする微生物起源ガスに、メタン $\delta^{13}\text{C}$ が大きくかつエタンを多く含む熱分解起源ガスが混入したものと説明できる。また、ハイドレート採取地点から距離的に遠く離れるにつれて、メタン $\delta^{13}\text{C}$ が小さくなる傾向がみられる。例えば、海鷹海脚および上越海丘から最も遠い MD179-3312 コアではメタン $\delta^{13}\text{C}$ が -70‰ 以下であり、海底下 30m 深に至るまで典型的な微生物起源メタンである。上越沖の間隙水溶存メタンの炭素同位体比は、ガスプルームが見つかった領域から離れるほど小さくなる傾向が知られており (松本ほか, 2009)、本報告の結果もこの傾向を裏付けている。

海鷹海脚のメタン δD に注目すると、表層近くのメタン低濃度層 (SMI 深度以浅) では信頼のおけるデータが少ないが、MD179-3306 コアを除き、SMI 深度付近から下層 (約 30 m 深) に向かって約 -190‰ から約 -200‰ と僅かに減少しているように見える。メタンが CO₂ 還元経路で微生物によって作られているとすれば、メタン分子を構成する水素は全て生成環境の水由来である (例えば Whiticar *et al.*, 1986)。上越沖で得られた間隙水 δD の値も堆積層

下部に向かって同様に減少しており (Hiruta *et al.*, 2009 ; 戸丸ほか, 2012), 定量的な検討の余地はあるものの, メタン δD と間隙水 δD の類似した傾向は, 間隙水溶存メタンがそれぞれの深度の微生物活動により「その場」生成している可能性を示唆する。一方で, MD179-3306 コアのように熱分解起源メタンを含む場所ではスポット的に堆積層深部からガス (メタン δD が極端に大きい) が湧昇し, その高いガスフラックスによって堆積物中にハイドレートを生じさせたと考えられる。

3.3 CO₂ およびエタンの炭素同位体比

ガスハイドレートを含む MD179-3306, 3318C の両コアを除き, いずれのコアでも SMI 以深で緩やかにメタン $\delta^{13}C$ および CO₂ $\delta^{13}C$ が増加している。これらの差は約 70 ~ 80‰ でほぼ一定であり, Whiticar (1999) の示したメタ

ン $\delta^{13}C$ と CO₂ $\delta^{13}C$ とのダイアグラムによれば, メタンが CO₂ 還元経路の微生物起源であることは, これらの炭素同位体比の関係からも支持される。SMI 深度以浅ではこれらの関係は崩れ, メタンの酸化によってメタン $\delta^{13}C$ が相対的に増加する。

メタンと同様に, エタンについても $\delta^{13}C$ の大小で起源の違い (熱分解起源ないし微生物起源) を経験的に判断できる (例えば Taylor *et al.*, 2000)。ボイドガス試料から得られたエタン $\delta^{13}C$ のプロファイルからは, 海鷹海脚のハイドレート採取地点に近い MD179-3296, 3304, および上越海丘のハイドレート含有コアである MD179-3317 で -35 ~ -25‰ の熱分解起源エタンである一方, その他のコアでは -60 ~ -50‰ の微生物起源エタンであることがわかる。したがって, エタン $\delta^{13}C$ の値も上述のガス組成・メタン

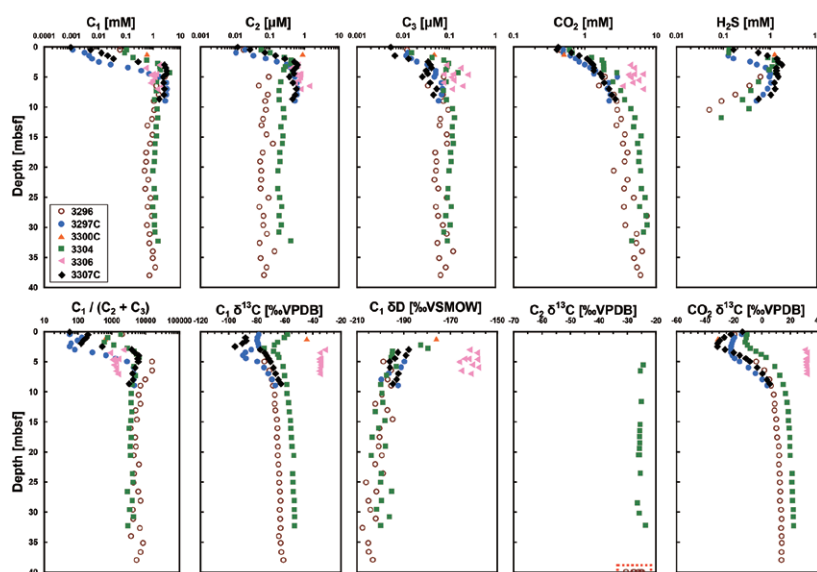


図2 上越沖海鷹海脚周辺域で採取された MD179 海底表層堆積物中の間隙水溶存ガスの深さ方向プロファイル
上段左から順に, メタン・エタン・プロパン・CO₂・硫化水素の各濃度, 下段左から順に, 炭化水素ガス組成比 $C_1/(C_2 + C_3)$, メタン $\delta^{13}C$ ・メタン δD ・エタン $\delta^{13}C$ ・CO₂ $\delta^{13}C$ の各安定同位体比 (図3 ~ 図5 も同様)。MD179-3296 コアのエタン $\delta^{13}C$ については深度情報が不明なため, 図の最下部に表示。

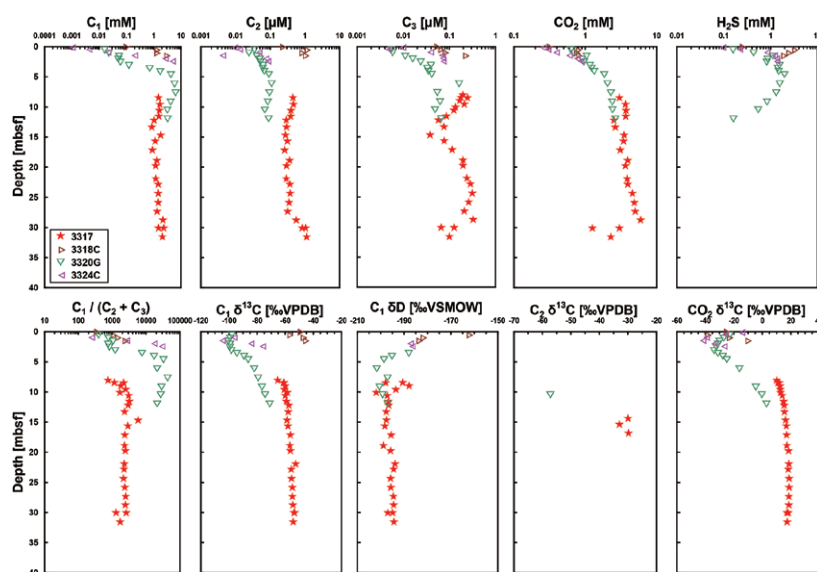


図3 上越海丘周辺域で採取された MD179 海底表層堆積物中の間隙水溶存ガスの深さ方向プロファイル

安定同位体比から推定される結果と整合している。

3.4 その他の海域の間隙水溶存ガス

富山トラフ、西津軽海盆、西奥尻海嶺で得られた計5本の堆積物コアに関して、上越沖と同様のヘッドスペースガス・ボイドガス採取が行われている。まず、西津軽海盆のMD179-3326Gでは表層約5 m分しか堆積物が採取されていないが、最深部でも溶存メタン量は極端に小さく、SMIはさらに深部であると考えられる。MD179-3327G、3328Cではコア長がそれぞれ1.5 m、0.7 mと短く、SMI深度を判断できないが、富山トラフ (MD179-3325G) と西奥尻海嶺 (MD179-3329G) ではSMI深度が5 mよりも浅く、いずれもメタンフラックスが大きな地点であると推測される。西奥尻海嶺の3コア中の溶存エタン量は、上越沖のハイドレート含有コアと同等ないしやや上回る量であった。西奥尻海嶺 (MD179-3328C) のメタン $\delta^{13}\text{C}$ は約-114‰で全データ中の最小値を示した。また、富山トラフ (MD179-3325G) のエタン $\delta^{13}\text{C}$ は約-60‰であり、上越沖の幾つかのコアと同

様、微生物起源エタンであると解釈される。

3.5 ヘッドスペースガス法による溶存ガス濃度の信頼性

最後に、今回用いられたヘッドスペースガス法の問題点、および溶存ガス濃度データの信頼性について言及する。ヘッドスペースガス試料中のメタン濃度は最大で10%近くにも達し、相当量のガスが間隙水に溶存していたことが推察される。このことから、コア回収過程・ガスサンプリング過程で溶存ガスが散逸し、結果的に溶存ガス濃度を過小評価している可能性が高い。実際、ヘッドスペースガス試料採取に先立って行われるボイドガス採取時には、インナーチューブ開口部からガスないし泥が噴き出ることが多かった。しかしながら、ヘッドスペースガス試料採取の所要時間については大きな差異はなく、前述のSMI深度直下のメタン濃度ピークの存在など、相対的な傾向の議論には利用可能と考えられる。同一コア・同深度におけるヘッドスペースガスとボイドガスのデータを相互比較したところ、メタン $\delta^{13}\text{C}$ の相違は約2‰以内、 δD は約3‰以内

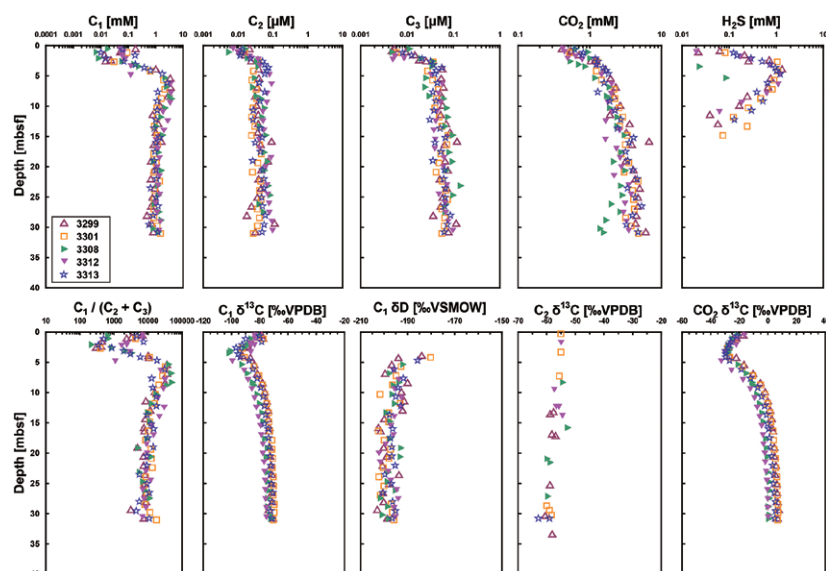


図4 海鷹海脚・上越海丘を除く上越海盆周辺域で採取されたMD179海底表層堆積物中の間隙水溶存ガスの深さ方向プロファイル

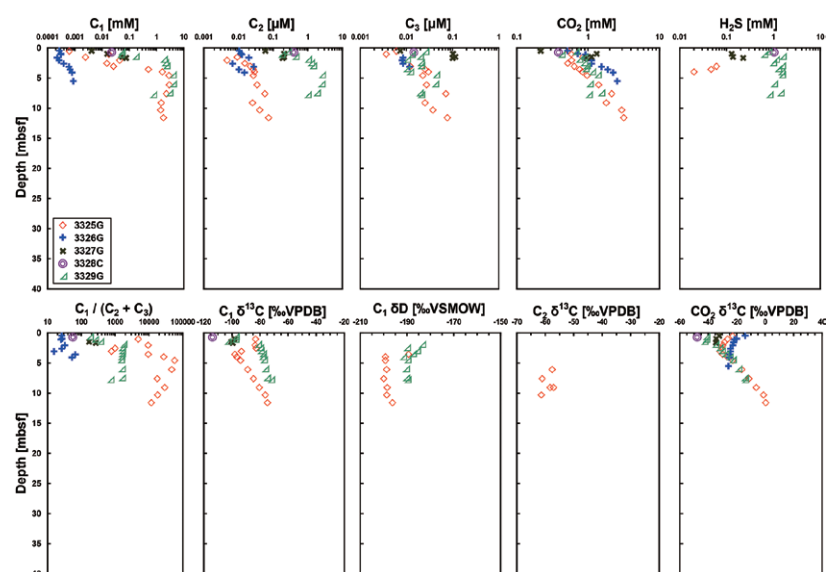


図5 富山トラフ、西津軽海盆および西奥尻海嶺で採取されたMD179海底表層堆積物中の間隙水溶存ガスの深さ方向プロファイル

でおおむね一致する一方、 $C_1/(C_2 + C_3)$ は前者が後者の約 1/9 であった。エタン・プロパンに対してメタンが逸散しやすいとすれば、間隙水溶存ガスの $C_1/(C_2 + C_3)$ の真値はヘッドスペースガスデータの数倍程度であったとみられる。

また、間隙水中の硫化水素濃度の測定では、信頼性の高いメチレンブルー比色法を用いてデータが得られている(戸丸ほか, 2012)。これと比較すると、ヘッドスペースガス法による測定値は比色法と比較して数分の一程度と小さかった。その理由の一つとして、比色法では酸性条件下で溶出する間隙水中の硫化物も含めて測定される点が挙げられる。一方で、両者の深さ方向プロファイルの傾向はほぼ一致している。すなわち、定量性に問題は残るとはいえ、ヘッドスペースガス法による硫化水素濃度の測定はある一定の有効性が認められる。

4. ま と め

日本海東縁の各地点で採取された表層堆積物コア中の間隙水溶存ガス分析を実施した。上越沖海鷹海脚・上越海丘の天然ガスハイドレート産出域にて堆積層深部から供給される熱分解起源ガスがみられる一方、そこから離れるにしたがって微生物起源ガスが卓越していた。一帯の SMI 深度は比較的浅く、微生物による活発なメタン生産および海底面へ向かう強いフラックスの存在を裏付ける結果となった。また、熱分解起源ガスの卓越する地点では、エタン・プロパンの濃度は相対的に大きいものの、少なくとも今回の結果では深さ方向に濃度が顕著に増加するなどの傾向はみられなかった。本来多く存在していたはずの、 $\delta^{13}C$ の大きい熱分解起源エタン・プロパンなどがどこに消え、あるいはどこにトラップされているのか、という疑問については、海底下 50 m 程度までのコアデータでは議論ができないが、より深部の堆積層でエタン・プロパンが選択的に吸着した結果(例えば早稲田・岩野, 2007)であろうと考えている。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、調査船 Marion Dufresne 号による MD179 航海の乗組員および乗船研究者の方々には、船上での試料採取・分析結果についての議論でお世話になった。匿名査読者からは有益な助言を得た。本研究は経済産業省資源エネルギー庁/JOGMEC のメタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム(MH21) のプロジェクトの一部として実施された。ガス分析システムについては日本学術振興会科学研究費基盤(C)22540485 の助成を受けて遂行された。なお、本研究はMH21により公表を許可いただいた。

引 用 文 献

- Bernard, B. B., Brooks, J. M. and Sackett, W. M., 1976 : Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **31**, 48–54.
- Borowski, W. S., Paull, C. K. and Ussler III, W., 1997 : Carbon cycling within the upper methanogenic zone of continental

rise sediments; an example from the methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrate deposits. *Mar. Chem.*, **57**, 299–311.

Gealy, E. L. and Dubois, R., 1971 : Shipboard geochemical analysis, Leg 7, Glomar Challenger. *Initial Rep. Deep Sea Drill. Proj.*, **7**, 863–869.

Hachikubo, A., Krylov, A., Sakagami, H., Minami, H., Nunokawa, Y., Shoji, H., Matveeva, T., Jin, Y. K. and Obzhairov, A., 2010 : Isotopic composition of gas hydrates in subsurface sediments from offshore Sakhalin Island, Sea of Okhotsk. *Geo-Mar. Lett.*, **30**, 313–319.

Hiruta, A., Snyder, G.T., Tomaru, H. and Matsumoto, R., 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.

門澤伸昭・金子光好・大澤正博, 2006 : 基礎試錐「佐渡南西沖」の掘削結果に基づいた佐渡～富山湾海域における石油システムの考察. 石技誌, **71** (6), 618–627.

片岡沙都紀・松本良, 2012 : MD179 調査より得られた日本海東縁域海底表層堆積土の物理・力学的性質. 石技誌, **77** (4), 274–279.

Matsumoto, R., Okuda, Y., Aoyama, C., Hiruta, A., Ishida, Y., Sunamura, M., Numanami, H., Tomaru, H., Snyder G., Komatsubara, J., Takeuchi, R. and Hiromatsu, M., 2005 : Methane plumes over a marine gas hydrate system in the eastern margin of Japan Sea: A possible mechanism for the transportation of subsurface methane to shallow waters. *Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrates*, Trondheim, Norway, 749–754.

松本良・奥田義久・蛭田明宏・戸丸仁・竹内瑛一・山王梨紗・鈴木麻希・土永和博・石田泰士・石崎理・武内里香・小松原純子・Freire, A. F.・町山栄章・青山千春・上嶋正人・弘松峰男・Snyder, G.・沼波秀樹・佐藤幹夫・的場保望・中川洋・角和善隆・荻原成騎・柳川勝則・砂村倫成・後藤忠則・盧海龍・小林武志, 2009 : 日本海東縁, 上越海盆の高メタンフラックス域におけるメタンハイドレートの成長と崩壊. 地学雑誌, **118** (1), 43–71.

戸丸仁・八久保晶弘・柳川勝紀・村松康行・安齋博哉・Glen T. Snyder・松本良, 2012 : 日本海東縁ガスハイドレート調査 (MD179) における間隙水の地球化学. 石技誌, **77** (4), 262–267.

Taylor, S. W., Sherwood Lollar, B. and Wassenaar, L. I., 2000 : Bacteriogenic ethane in near-surface aquifers: implications for leaking hydrocarbon well bores. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4727–4732.

Ussler III, W. and Paull, C. K., 2008 : Rates of anaerobic oxidation of methane and authigenic carbonate mineralization in methane-rich deep-sea sediments inferred from models and geochemical profiles. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **266**, 271–287.

早稲田周・岩野裕継, 2007 : ガス炭素同位体組成による貯留層評価. 石技誌, **72** (6), 585–593.

Whiticar, M. J., 1999 : Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.*, **161**, 291–314.

Whiticar, M. J., Faber, E. and Schoell, M., 1986 : Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation — Isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 693–709.