

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：13201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25550011

研究課題名(和文)高精度塩素同位体比によるメタンハイドレート賦存海域の環境評価法の開発

研究課題名(英文) Development of submarine methane-hydrate assessment using high precision chlorine isotope ratio

研究代表者

張 勁 (Zhang, Jing)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授

研究者番号：20301822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：塩素同位体比の簡便かつ高精度な測定法開発と、底層水・堆積物(間隙水)中の各種安定同位体比や化学成分濃度等のマルチプル生物地球化学指標を併用したメタンハイドレート(MH)モニタリング手法の確立を目標とした。上越沖(MH賦存海域)とブラジル沖(MH未観測海域)の研究より、1)上越沖で新たなメタンブルームとバクテリアマットを発見し、堆積物では著しい硫酸還元が生じて微生物活性が高く、その栄養源はMH由来のメタンである；一方、2)ブラジル沖堆積物では硫酸還元が確認されず、リン濃度も極めて低い；3)アスファルトサイトでは間隙水中のケイ酸濃度の勾配が高く、海底面下の湧水活動が活発であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Multiple biogeochemical tracers (e.g. stable isotopes, major and trace elements) were utilized for sea water and pore water in sediment as approaches to establishing methane hydrate (MH) monitoring in this study. Comparative studies off Joetsu coast, western central Japan, with MH and non-MH areas off eastern Brazil were conducted. A new MH area off the Joetsu coast with multiple methane plumes in the water column and bacteria mats on the sea floor was discovered and investigated. Significant sulfate reduction occurring in the pore water indicates high microbial activity in the sediment and also that nutrient/methane is supplied from the MH. There was no sulfate reduction and also moderately low phosphate observed in the pore water off Brazil coast indicating little microbial activity in the surface sediment. Moreover, a higher silicate gradient in pore water at an asphalt area, three times greater than at other dive sites observed, suggests higher seep activity under the seafloor.

研究分野：複合新領域

キーワード：メタンハイドレート メタンブルーム 塩素同位体比 日本海東縁 アスファルトシープ ブラジル沖

1. 研究開始当初の背景

メタンハイドレート(MH)は次世代のエネルギーとして期待されている。しかし、メタンガスはCO₂に比べて温室効果が21~25倍も高いため、エネルギーとして開発利用を進める前に、永久凍土や海底面下に賦存するMHの実態把握・評価が課題である。

海底面下のMHは、高圧・低温条件下で海水が脱塩してできた水とメタンガスから形成されるため、その実態把握の指標としてメタンと塩素が考えられる。メタンは海水中の溶存酸素と直ちに反応するため不安定であるが、塩素は極めて高い安定性を持つことから塩素同位体比(³⁷Cl)は指標としての有用性が期待できる。水試料中の³⁷Clの測定は90年代後半から普及しつつあるが、MH賦存海域における測定はほとんど無い。申請者が上越沖海域で採取した堆積物間隙水を試験的に計測した結果、海水(0‰)に対して負の値を示したことから、層厚の異なるMH賦存域において、融解・再形成によって³⁷Clが変化する過程がMH実態把握の指標となる可能性が示唆された(佐藤・張ら, 2007)。そのため、MH実態把握の指標として、³⁷Clの有用性を検討する学術的意義は大きい。

さらに、地震国の日本におけるMH賦存海域のほとんどが地殻変動の活発なプレート境界と一致しており、地殻変動に伴う大気へのメタンガス放出の危険性についても注目する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、底層水・堆積物(間隙水)中の各種安定同位体比や化学成分濃度等のマルチプル地球化学指標を併用して、MHモニタリング手法の確立を目標とした。なかでも³⁷Clに着目し、³⁷Cl測定の簡便な前処理法及び高精度測定法を開発し、MHの実態把握の指標としての有用性を検証することを目的とした。さらに、MH賦存状況が異なる世界の未観測海域においても観測を行い、世界規模のMHを含む海底由来メタン放出の実態把握を目指した。

3. 研究の方法

本研究は、MHモニタリング手法を確立するために、無人探査機・有人潜水船による潜航調査、浅層海洋環境評価のための海洋調査及び実験室内での手法開発を行った。具体的には以下の海洋調査、分析方法の開発及び試料分析を行った。

海洋調査:

海洋調査は以下の3つの海域で行った。

海域①: 日本海上越沖(MH賦存海域)

2013年8月に海洋研究開発機構海洋調査船「なつしま」及び3000m級無人探査機「ハイパードルフィン」による海底探査を行った。また、2013年5月・10月及び2014年5月に長崎大学水産学部練習船「長崎丸」を利用して、浅層・表層海洋の環境影響モニタリング

を行った。

海域②: 大西洋ブラジル沖(MH未観測海域)

2013年5月に海洋研究開発機構深海潜水調査船支援母船「よこすか」及び有人潜水調査船「しんかい6500」により、海底探査・観測を行った。

海域③: 東シナ海(泥火山周辺海域)

2014年7月に東北海洋生態系調査研究船(学術調査船)「新青丸」を利用して、メタンブルーム周辺の水塊構造や海水の化学特性をモニタリングした。

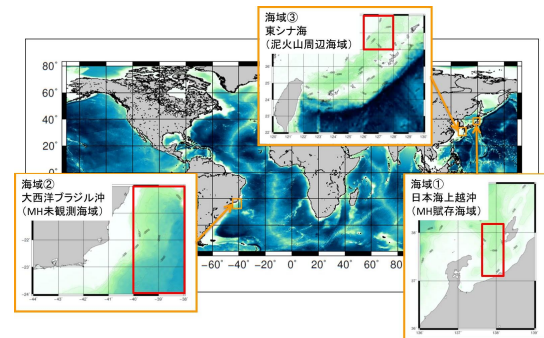


図1. 研究海域図

分析方法の開発及び試料分析:

分析方法開発実験では、真空ライン及び前処理方法(Wu and Satake, 2006)を参考にした。また、各観測海域の底層水・堆積物(間隙水)中の主要化学成分、栄養塩類、希土類元素及び安定同位体組成の分析データと各種観測調査の結果を併せて、MHモニタリング手法について精査した。

4. 研究成果

新潟県上越沖及びその周辺海域を中心に、観測結果から次の結果が得られた。

上越沖において新たなメタンブルーム・バクテリアマットを発見した(図2)。また、CTD観測を行った結果(図3)、メタンブルーム直上では水深約250~400mに高水温・低塩分・低密度水の存在が明らかになった。魚探観測によるメタンブルームも同深度において消滅していることから、ハイドレート化したメタンバブルは水深約250~400mで融解していることが推察された。

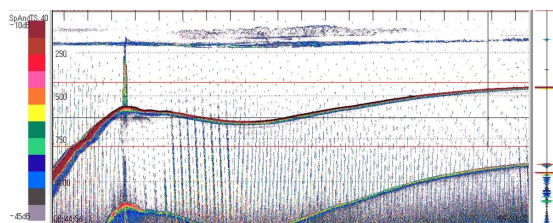


図2. 魚探によるメタンブルーム観測

バクテリアマット及びメタンブルーム地点で採取した堆積物間隙水を分析した結果、著しい硫酸還元が生じており、微生物活性が高かった。また、微生物活性の栄養源推定を行った結果、栄養源はMH由来のメタンであることが示唆された。

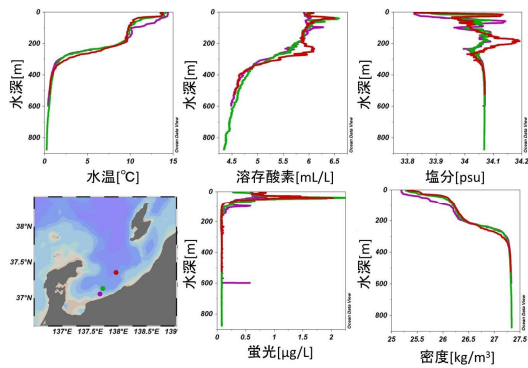


図3. 上越沖におけるCTD観測結果

MH未観測海域のブラジル沖を中心に、観測結果から次の結果が得られた。

ブラジル沖における水塊構造は 1)水温 5~18, 塩分 34.3~35.9 の南大西洋中央水 (SACW); 2) 水温 2.2~5, 塩分 33.8~34.6 の南極中層水 (AAIW); 3) 水温 4.0, 塩分 35.0 の南極深層水 (AADW); 4) 水温 3~4, 塩分 34.9~35.0 の北大西洋深層水 (NADW) に分けることができた (図4)。

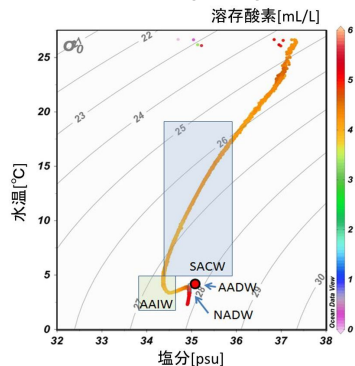


図4. ブラジル沖における水塊構造

堆積物間隙水では硫酸還元は確認されなかった。還元環境の指標となるリン濃度も極めて低いことから、堆積物表層においては貧酸素環境で無いことが考えられる。また、発見されたアスファルトサイト (始新世からジュラ紀に間に生成された石油が起源、山中ら私信) において、堆積物間隙水中のケイ酸濃度の勾配は他サイトの測点に比べて3倍も高い値が示され、アスファルト域の湧水活動は他の潜航サイトよりも活発であることが分かった。

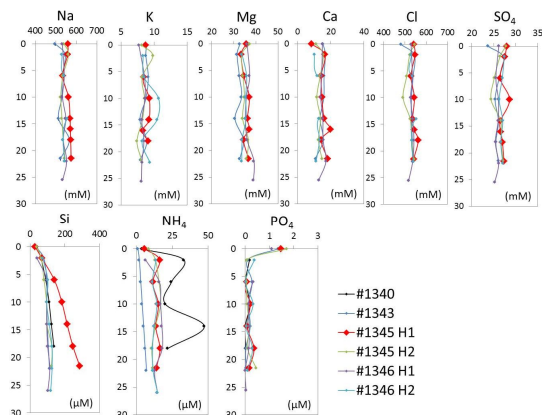


図5. ブラジル沖堆積物間隙水中の化学成分濃度

堆積物に含まれる希土類元素を化学リーチング手法で抽出し、濃度分析した結果、アスファルトサイトと非アスファルトサイトで異なるCe異常が確認された (図6, 7)。この違いは、アスファルトサイトの湧水活動に依存するものと考えられた。

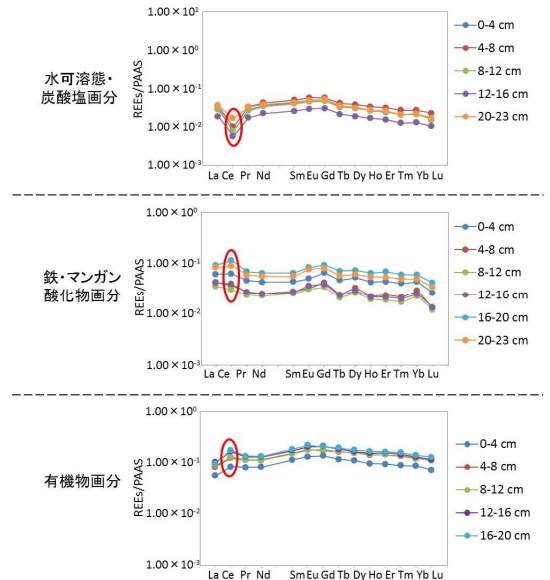


図6. アスファルトサイト堆積物の希土類元素濃

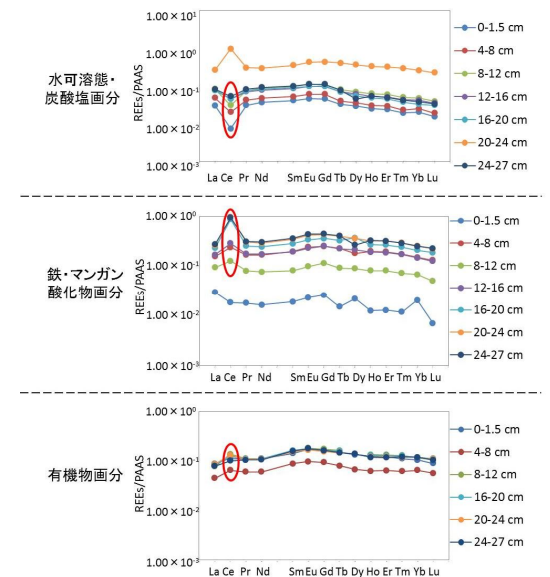


図7. 非アスファルトサイト堆積物の希土類元素

比較海域である東シナ海の泥火山周辺海域では、濁度異常が確認されると同時にマルチビーム音響測深機によるウォーターカラム画像からメタンブルームを確認することができ、海底からのメタン湧出が確認できた。

分析方法開発実験では、1) 塩化物イオンを塩化銀として回収する; 2) 真空装置を作成し、塩化銀とヨウ化メチルを反応させ、塩化メチルを生成する、という観点からより簡便な前処理方法の改良を進めた。また、1) 生成した塩化メチルの ^{37}Cl を既存の質量分析計で測定する; 2) 同一底層海水から試料作成・同位体比測定を繰り返し行い、塩素同位

体比測定が高精度であることを確認する，という手法で高精度測定法の改良を進めた。

本研究において ^{37}Cl 測定の前処理法をより簡便に改良すると同時に，各海域において基礎データと試料を入手した。今後も前処理法の改良及び試料の分析を継続して行い，それぞれの観測結果と比較し，メタン湧出に伴う物質供給・循環と周辺海洋環境への影響についてデータ蓄積とモデル解析を進める。

5. 主な発表論文等

(研究代表者，研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

Andreas, R. and Zhang, J., Characteristics of Adsorption Interactions of Cadmium(II) onto Humic from Peat Soil in Freshwater and Seawater Media., *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 92, 352-357, 2014 (査読有)
Gamo, T., Nakayama, N., Takahata, N., Sano, Y., Zhang, J., Yamazaki, E., Taniyasu, S. and Yamashita, N., The Sea of Japan and Its Unique Chemistry Revealed by Time-Series Observations over the Last 30 Years., *Monogr. Environ. Earth Planets*, Vol. 2 (No. 1), 1-22, 2014 (査読有)
Fantong, E.B., Takeuchi, A., Kamishima, T. and Doke, R., Assessment of the Relationship between ESR Signal Intensity and Grain Size Distribution in Shear Zones within the Atotsugawa Fault System, Central Japan., *International Journal of Geosciences*, 5, 1282-1299, 2014 (査読有)

[学会発表](計10件)

眞岩 一幸，竹内 章，千葉 元，堀川 恵司，今井 雄輝，矢野 さおり，神林 翔太，浦沢 知紘，盛川 仁，小倉 祐美子，鈴木 拓也，「なつしま」NT13-17：日本海富山トラフにおける CTD 観測データ解析，海洋理工学会平成 25 年度秋季大会，2013 年 10 月，京都
Zhang, J., Fujishiro, Y., Matsuno, T. and Ishizaka, J., Water mass interaction and chlorophyll/nutrient distribution in the cross-slope area of the northeastern edge of the East China Sea, 10th Cross-Strait Marine Science Conference, Apr. 2014, Taipei
金 釗，鈴木 淳，林 正裕，山本 雄三，堀田 公明，磯野 良介，渡邊 裕介，山野 博哉，野村 恵一，西田 梢，井上 麻夕里，張 勁，野尻 幸宏，海洋酸性化が温帯性サンゴの成長に与える影響について，日

本地球惑星科学連合 2014 年大会，2014 年 5 月，横浜

Fujishiro, Y., Zhang, J., Matsuno, T. and Ishizaka, J., Characteristics of Chlorophyll and Nutrients Distribution in the Northern East China Sea, Asia Oceania Geosciences Society 11th Annual Meeting, Jul. 2014, Sapporo
Andreas, R. and Zhang, J., Mobility and Environmental Risk of Trace Metals in Surface Sediment of the East China Sea (Outer Shelf Continent) By BCR Sequential Method, Asia Oceania Geosciences Society 11th Annual Meeting, Jul. 2014, Sapporo

Kim, S., Zhang, J. and Wada, N., Using chemical components and stable isotopes in snow cover to evaluate the volcanic gas impact in Jigoku Valley, Tateyama Mountain, 2014 年度日本地球化学会第 61 回年会，2014 年 9 月，富山
樂 志遠，張 勁，麻 洪良，化学トレーサーを用いた東シナ海低酸素水塊構造の実態解明，2014 年度日本地球化学会第 61 回年会，2014 年 9 月，富山

Zhang, J., Luan, Z.-Y., Ma, H.-L. and Zhao, M.-X., Distribution of low oxygen water mass and its changes in the south-western area off Jeju island, East China Sea, The 7th Program of the East Asian Cooperative Experiments (PEACE) Ocean Science Workshop, Oct. 2014, Qindao

Liu, Q., Zhang, J., Yoshida, T., Hirose, N., Morimoto, A. and Guo, X., Project Introduction on “Development of methods for ocean managements in the Japan Sea, an international enclosed coastal sea that includes continental shelves and island”, The 2nd Xiamen Symposium on Marine Environmental Sciences, Jun. 2015, Xiamen

張 勁，化学トレーサーを手法に日本海の深層水循環と気候変動を科学する，第 49 回日本水環境学会年会，2015 年 3 月，金沢

6. 研究組織

(1)研究代表者

張 勁 (Jing Zhang)
富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授
研究者番号：20301822

(2)研究分担者

竹内 章 (Akira Takeuchi)
富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授
研究者番号：20126494