

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

戸丸 仁 南 尚 嗣 庄子 仁
蛭田 明 宏 松 本 良 陸 尊 礼
Udo FEHN Young K. JIN Anatoly OBZHIROV

**Geochemistry of Halogen and Iodine Radioisotope (^{129}I)
in Pore Waters from Shallow Gas Hydrate Systems
in the Okhotsk Sea and Japan Sea**

Hitoshi TOMARU, Hirotsugu MINAMI, Hitoshi SHOJI,
Akihiro HIRUTA, Ryo MATSUMOTO, Zunli LU,
Udo FEHN, Young K. JIN and Anatoly OBZHIROV

スモ埋厚表るす端強の満本日行まほ新やペーホキ

とくや口ハの水脚開るけはコ家業イーマサトハ

放射能ヨウ素同位体 (135I) の地球化学

日 本 地 理 学 会 南 洋 地 理 学 部
新 田 明 彦 助 手 長 谷 本 洋 子 助 手

GHO FEHN Young H. JIN Anstoly OZHENOV

Geochemistry of Halogen and Fodine Radiotopes
in Hot Waters from Sublow Gas Hydrothermal Systems
in the Okhotsk Sea and Japan Sea

Hitoshi TOMARU, Fumiyasu MIYAMA, Hiroshi OHNO

Shigeo HIRATA, Ryo MATSUHARA, Kazuo ITO

The Fodine Group, K. JIN and Anstoly OZHENOV

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

戸丸 仁* 南 尚 嗣* 庄子 仁*
蛭田 明 宏** 松本 良** 陸 尊 礼***

Udo FEHN**** Young K. JIN***** Anatoly OBZHIROV*****

Geochemistry of Halogen and Iodine Radioisotope (^{129}I) in Pore Waters from Shallow Gas Hydrate Systems in the Okhotsk Sea and Japan Sea

Hitoshi TOMARU*, Hirotsugu MINAMI*, Hitoshi SHOJI*,
Akihiro HIRUTA**, Ryo MATSUMOTO**, Zunli LU***,
Udo FEHN****, Young K. JIN***** and Anatoly OBZHIROV*****

Abstract

Sulfate, halogen, and radioactive ^{129}I concentrations were determined in pore waters associated with massive gas hydrate deposits in shallow sediments along the boundary between the Amurian and Okhotsk plates in the Okhotsk Sea and Japan Sea. Because of the strong biophilic behavior of iodine and weaker behavior of bromine, in contrast to conservative chlorine, in the marine system and the presence of a long-lived radioisotope of iodine (^{129}I), these analyses are useful for determining the age and nature of source organic materials responsible for hydrocarbons, mostly methane, in gas hydrates. Rapid sulfate decreases with depth reflect active methane migration toward the seafloor, particularly around gas hydrate-bearing sites at both locations. While salt exclusion from gas hydrates during crystallization is likely to have resulted in the downward increase of Cl, and potentially Br and I concentrations, gas hydrate dissociation at depth caused a gentle dilution of pore waters. Biophilic Br and I concentrations rapidly increase with depth, reaching 1500 and 400 μM at the core bottom, respectively, indicating that upwelling fluids are enriched in Br and I derived from marine organic materials degraded in deep sediments. The $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratios thus reflect the potential ages of source formations of iodine and associ-

* 北見工業大学未利用エネルギー研究センター

** 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

*** オックスフォード大学地球科学科

**** ロチェスター大学地球環境学科

***** 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

* New Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology

** Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, University of Tokyo

*** Department of Earth Sciences, University of Oxford

**** Department of Earth and Environmental Sciences, University of Rochester

***** Korea Polar Research Institute, Korea Ocean Research and Development Institute

***** V. I. Il'ichev Oceanological Institute FEB RAS

ated methane, providing ~ 35 Ma northeast off Sakhalin Island in the Okhotsk Sea and ~ 30 Ma in the Umitaka Spur-Joetsu Knoll region in the eastern margin of the Japan Sea. These ages correspond well with the initial activities of the Amurian and Okhotsk plates and the subsequent opening of the Japan Sea, which formed the present geological setting of the northeastern margin of the Eurasian continent. Active plate motions led to the rapid accumulation of organic-rich sediments that are responsible for iodine and methane in gas hydrate occurring along the plate boundary.

Key words : Okhotsk Sea, Japan Sea, gas hydrate, pore water, halogen, iodine radioisotope (^{129}I)

キーワード : オホーツク海, 日本海, ガスハイドレート, 間隙水, ハロゲン, 放射性ヨウ素同位体 (^{129}I)

I. はじめに

オホーツク海から日本海に至るユーラシア大陸北東縁のアムール-オホーツクプレート境界周辺には、海底からの大規模なメタン湧出を伴う塊状のガスハイドレートが海底面下数 m 程度の表層堆積物中に存在することが報告されている (図 1A) (Ginsburg *et al.*, 1993; Matsumoto *et al.*, 2005; Shoji *et al.*, 2005)。特にオホーツク海ではサハリン島北端のシュミット半島東沖の Derugin (もしくは Deryugin) Basin で (図 1B)、日本海では直江津沖の海鷹海脚-上越海丘周辺で (図 1D)、グラビティコアラやピストンコアラによるガスハイドレートをターゲットとした採泥調査が行われており、ガスハイドレートのほか間隙水やガス、堆積物などが採取されている。

ガスハイドレート研究における間隙水分析は、コア回収中に分解してしまったガスハイドレートの量を見積もるためだけでなく、溶存しているさまざまな元素の濃度や同位体比などから、直接手にすることのできない深部堆積物で何が起きたのか、それが表層のガスハイドレートの生成にどう結びついているのか、を知るための重要な情報をもたらす。メタンなどの軽質炭化水素は堆積物深部で分解した有機物から生成し、表層に移動してガスハイドレートとして集積する。そのため、これらの炭化水素の生成深度や起源となる有機物の供給源・埋没時期の特定は、地球表層部での炭素

循環の定量化においても、また天然ガス資源としてのガスハイドレートのポテンシャル評価においても重要な指標となる。

ガスハイドレートを構成する軽質炭化水素 (天然では大部分がメタン) は間隙水に溶存した状態で堆積物中を移動し、ガスハイドレートが安定な温度・圧力条件下で過飽和に達するとガスハイドレートを形成する。メタンの起源となる有機物はヨウ素に富んでおり、有機物分解時にメタンとヨウ素を間隙水中へ放出する。メタンとヨウ素は拡散係数が近い間隙水中を同様に移動していると考えられ (Lerman, 1979)、ガスハイドレート胚胎地域の間隙水は溶存メタン濃度だけでなくヨウ素濃度も高い。そのため間隙水に溶存する放射性ヨウ素同位体の分析は、ガスハイドレートに集積しているメタンの起源となった有機物の堆積年代を求めるための方法のひとつとして、測定機器の開発・発達とともに成果が報告されている (例えば、Fehn *et al.*, 2003)。日本列島周辺では日本海直江津沖の海鷹海脚-上越海丘地域で、間隙水中のヨウ素同位体分析から、およそ 3 千万年前の日本海形成のごく初期に堆積した有機物がガスハイドレート中のメタンの起源であると報告されている (Tomaru *et al.*, 2007)。

本研究ではオホーツク海のサハリン島北東沖 Derugin Basin のガスハイドレート集積地域を対象に、メタンの起源となった有機物の堆積年代を堆積物間隙水に溶存する放射性ヨウ素同位体年代

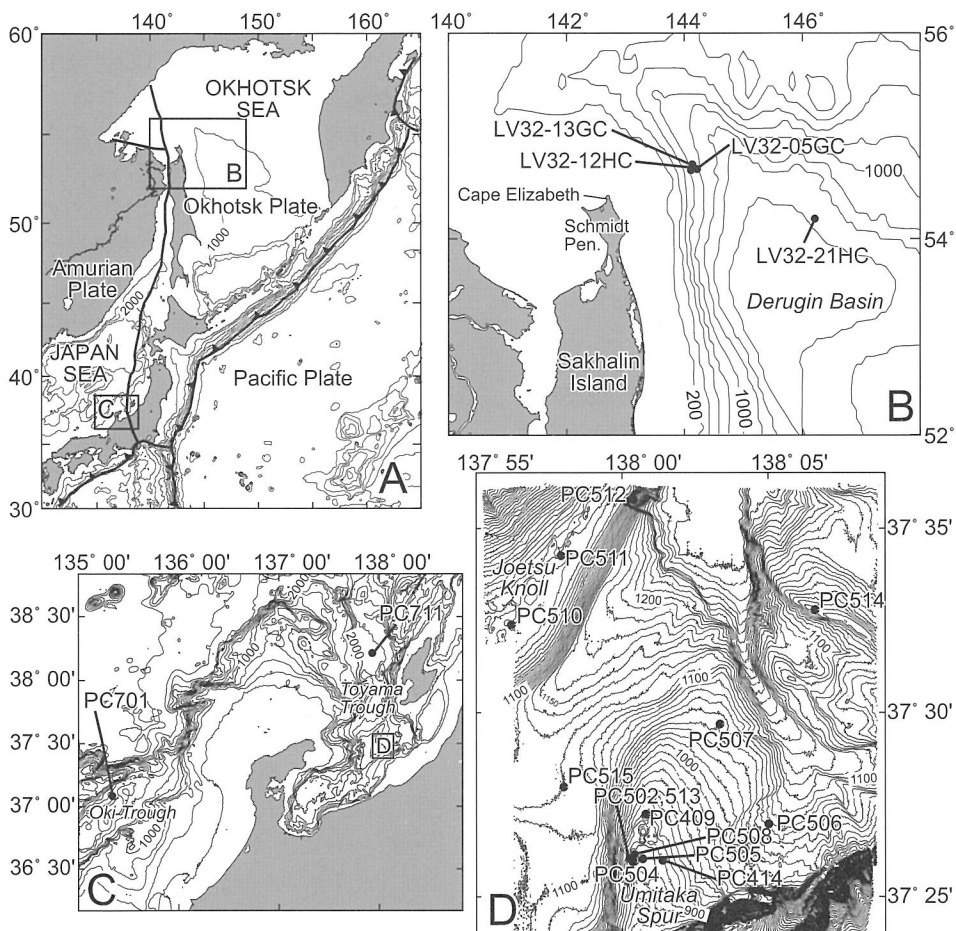


図 1 (A) ユーラシア大陸北東縁の海底地形図。四角で囲まれた範囲は調査地域の詳細な海底地形図を示す。(B) オホーツク海サハリン島北東沖で行われたLV32航海での試料採取点。(C) 隠岐トラフと富山トラフで行われたUT07航海での試料採取点。(D) 海鷹海脚-上越海丘地域で行われたUT04とKY05-08航海での試料採取点。

Fig. 1 (A) Geological map of northeastern Eurasian continent. Boxes denote detailed maps and site locations of LV32 in the northeastern off Sakhalin Island (B), of UT07 in the Oki Trough and Toyama Trough (C), and of UT04 and KY05-08 in the Umitaka Spur-Joetsu Knoll region (D).

法で決定した。また海鷹海脚-上越海丘地域と地理的には近いが、ガスハイドレートが発達していない地域として、能登半島西沖の隠岐トラフと北東沖の富山トラフのそれぞれのトラフ底から採取された堆積物間隙水について、同様にヨウ素同位体年代を決定した。日本海東縁とオホーツク海西縁の両地域はガスハイドレートの産状とともに、大規模なメタンブルームやそれに関連した陥没地

形（ポックマーク、クレーター）や高まり（マウンド）を伴うこと、炭酸塩などのメタン由来の自生鉱物が生成していること、などの活発なメタン活動に由来する共通の現象が観察されているだけではなく（松本ほか, 2009; 庄子ほか, 2009）、オホーツク海と日本海の発達史そのものにも地質的、空間的に密接な関係がある。本稿ではアムール-オホーツクプレート境界に沿って海底付近に

胚胎する塊状ガスハイドレート鉱床として、Derugin Basin (オホーツク海)に加え、すでに報告されている海鷹海脚-上越海丘(日本海)も含めて、メタンの起源という年代論を中心に発達様式の比較・検討を行い、両地域にまたがるテクトニクスがガスハイドレートの発達にどのような役割を果たしてきたのかを議論する。

II. ガスハイドレート胚胎地域の 間隙水ハロゲン化学

塩素は堆積物間隙水に溶存する最も主要な元素である。大部分が塩化物イオンとして海水から供給されるが、イオン半径が大きいため通常の堆積環境では鉱物との反応性に乏しい。そのため、間隙水に水分子が直接供給されるか排除される状況でなければ、間隙水中での塩素濃度は海水の値(546 mM; Burton, 1996)にほぼ等しい。ガスハイドレート結晶は、生成時にその構造中にメタンなどのガス成分以外の不純物を排除する性質があるため真水(淡水)で構成され、塩素をはじめとする溶存イオンはガスハイドレート相には含まれない(Hesse, 2003)。また、含水率の高い海底付近の堆積物中では、排除されたイオンが速やかに拡散し通常濃度に戻る。そのためガスハイドレートが分解した堆積物の間隙水の塩素濃度を測定し、通常濃度からの低下率を計算することによって、間隙水のうちガスハイドレート由来の真水の量、すなわちガスハイドレートの間隙充填率を求めることが可能である(Matsumoto *et al.*, 2004)。

ハロゲン族の中でもヨウ素はその挙動が塩素と大きく異なり、特に藻類などの有機物と強い親和性を持つ(Tsunogai, 1971; Price and Calvert, 1977; Elderfield and Truesdale, 1980; Harvey, 1980)。有機物に取り込まれたヨウ素は堆積物として埋没し、還元的な環境下で微生物活動や熱分解によって有機物がメタンなどの炭化水素を生成する際に間隙水中に放出される。このため一般に間隙水中のヨウ素濃度は深度とともに急激に増加し、海底面下数十から数百mで最大数百 μM に達する(Fehn *et al.*, 2006)。また天然ではヨウ素は質量数127の安定同位体のほか、1570万年

の半減期を持つ質量数129の放射性同位体(^{129}I)がごく微量に存在する。 ^{129}I は大気中では宇宙線とキセノンが反応し、地殻中ではウラン238の自発核分裂によりほぼ一定の割合で生成され続け、海水に移行する。ヨウ素の海水中での滞留時間は海水のそれに比べ十分に長いため(Broecker and Peng, 1982)、地質年代を通して海洋系の全ヨウ素に対する ^{129}I の存在比($^{129}\text{I}/\text{I}$)はほぼ一定であったと考えられており、その値は $(1500 \pm 150) \times 10^{-15}$ と見積もられている(Fehn *et al.*, 2007)。そこで間隙水中の $^{129}\text{I}/\text{I}$ の初期値を R_i (1500×10^{-15})、 ^{129}I の壊変定数を λ ($4.41 \times 10^{-8} \text{ yr}^{-1}$)とし、ヨウ素が有機物とともに堆積し海水から切り離されたとすると、測定される間隙水中の $^{129}\text{I}/\text{I}$ (R_{obs})は以下の放射壊変の式に従って時間(t)とともに減少する。

$$R_{\text{obs}} = R_i e^{-\lambda t} \quad (1)$$

そのため(1)式で t はヨウ素が海水から切り離された年代、つまりヨウ素とメタンの起源となる有機物が堆積した年代を示す。

また ^{129}I は人間による核実験や核燃料再処理などによって、これまでの天然での総生成量(100~260 kg)に比べて10倍以上の量(>3600 kg)が最近数十年で自然界へ放出された。そのため天水や土壌のような表層試料からはこれらの影響を受けた非常に高い $^{129}\text{I}/\text{I}$ が報告されている(Snyder and Fehn, 2004)。一方、深海掘削やコアラーによって採取された海底堆積物や間隙水、底層海水などの $^{129}\text{I}/\text{I}$ は天然の初期値である $(1500 \pm 150) \times 10^{-15}$ 以下であり、人為的な活動によって生成された ^{129}I の影響はほとんどないものと考えられている(Moran *et al.*, 1998)。

周期表で塩素とヨウ素の間に位置する臭素は、ヨウ素に比べると弱い海洋有機物へ取り込まれる性質があり、ヨウ素同様に有機物の続成分解時に間隙水中へ放出される(Price and Calvert, 1977; Harvey, 1980; Martin *et al.*, 1993; Gribble, 1998)。有機物種によるヨウ素と臭素の濃度特性の詳細は明らかにはなっていないが、これまでの報告から有機物中のヨウ素と臭素のモル濃度比(I/Br)が 0.04 ± 0.02 以上であれば海洋有機物、

それ以下であれば陸源有機物であることが経験的に知られている (Price *et al.*, 1970; Pedersen and Price, 1980; Elderfield and Truesdale, 1980; Martin *et al.*, 1993)。海水の I/Br は 4.8×10^{-4} 程度であるので、ヨウ素の海洋有機物への濃集度は臭素に比べてもきわめて高く、同じ有機物を起源とするメタンなどの軽質炭化水素の重要なプロクシとなる。

III. 地質概要

アムール (ユーラシア) プレートとオホーツク (北米) プレートの境界はサハリン島中央部もしくは西岸を南北に通じ、北海道-東北西岸沖からフォッサマグナにつながると考えられている (図 1A)。東北日本弧に対してアムールプレートはほぼ東向きに 2 cm/yr で移動しており、岩石学的に海洋的な特徴を持っているため、プレート境界の東側 (東北日本弧内帯) で東西圧縮型の変動・地震帯が南北に発達している。この変動帯は日本海東縁変動帯として、サハリン島から糸魚川-静岡構造線以東の北部フォッサマグナまで延びる。

オホーツク海北部の Derugin Basin は北緯 54° 付近に 1.5° 程度のやや急峻な斜面があるほかは、海底谷や崖などの特徴的な大規模地形は見られず、広範囲にわたって厚さ 3 km におよぶ堆積物に覆われている (図 1B)。海盆西端の基盤岩には北西-南東方向の正断層が存在しており、それを覆う堆積物がユーラシア大陸北東縁からサハリン島の東方に発達する比較的急な斜面を形成し地形的にサハリン島と海盆を区別する。特にこの斜面を中心とする海盆の北西部は、アムール川が主要な供給源と考えられる厚さ 6 km に達する有機物に富んだ堆積物に覆われている (Nakatsuka *et al.*, 2004)。サハリン島北東沖は基盤岩を始新世から漸新世の堆積物が覆っている。特に最上部の中新世以降の堆積物は珪藻や放散虫に富んでおり、当時のオホーツク海の生物生産性が高かったことが指摘されている (Koblenz-Mischke, 1967; Bogorov, 1974)。オホーツク海の形成に関してはいくつかのモデルが提唱されているが、掘削データ等がないため詳しくわかっていない (Watson

and Fujita, 1985; Zonenshain *et al.*, 1990)。しかし、サハリン島南東沖の Kuril Basin ではドレッジ調査で変成岩のほか、カルクアルカリ系列の貫入岩や噴出岩が採取されており、それらの K-Ar 年代の大部分は白亜紀を示すことなどから (Gnibidenko *et al.*, 1995)、オホーツク海南部に関しては中生代の岩石が基盤岩となり始新世以降に開裂が活発化したとする説が有力である (Soloviev *et al.*, 2006)。

1991 年にサハリン島北東沖で行われた海洋調査では、魚群探知機にブルーム状のガスの湧出やポックマークの発達を観察され、付近の海底では塊状のガスハイドレートの存在が確認された (Ginsburg *et al.*, 1993)。また Derugin Basin 中央の水深 $1300 \sim 1600 \text{ m}$ の海底にはガスの湧出によって生成したと考えられるバライトマウンドが発見されている (Greinert *et al.*, 2002)。マウンドの東方にはシロウリガイのコロニーが存在すること、海水の溶存メタン濃度も高いことから、メタンを大量に含む湧水が海底から放出されていることが示唆される (Greinert *et al.*, 2002; Shoji *et al.*, 2005)。

日本海直江津沖の海鷹海脚-上越海丘地域は、日本海東縁変動帯東端の糸魚川-静岡構造線の東側に位置する (図 1C)。東北東-西南西に延びる上越海丘と南北方向の背斜構造を持つ海鷹海脚は、厚さ 4 km を超す有機物に富んだ第三系上越沖層群-第四系高田沖層群に覆われている (Nakamura, 1983; Kato, 1992; Okamura *et al.*, 1994)。また、海鷹海脚ではほぼ背斜軸に沿って直径 500 m に及ぶ巨大なポックマークやマウンド群が見られる (図 1D)。2003 および 2004 年の経済産業省と石油天然ガス・金属鉱物資源機構による石油探査では、海底面下 150 m (meter below seafloor: mbsf) 付近にガスハイドレート層の下限を示す海底擬似反射面 (Bottom Simulating Reflectors: BSRs) やガスを大量に含むと考えられる地質構造が反射法地震波探査で確認された。また、計量魚群探知機にはポックマークやマウンド付近の海底からガスがブルーム状に噴出している様子が観察されている (青山ほか, 2009)。

2004年には東京海洋大学の調査船海鷹丸によって、ピストンコアラーを用いて海鷹海脚の海底面付近の堆積物から塊状のガスハイドレートが採取されている。

IV. 試料採取・分析方法

1) オホーツク海

本研究で用いた堆積物間隙水は、サハリン島北東沖の Derugin Basin で2003年に調査船 Akademik M.A. Lavrentiev によって行われた海洋調査 Hydro-Carbon Hydrate Accumulation in the Okhotsk Sea (CHAOS Project) の一部として、海盆の北西縁の水深 830 ~ 960 m のサイト LV32-05GC, 12HC, 13GC および海盆中央部の LV32-21HC から採取された (図 1B)。LV32-05GC, 12HC, 13GC は海底面からのメタン湧出が確認されている地点であり、LV32-13GC では 1 mbsf 以深で脈状・板状・塊状のガスハイドレートが回収された (Shoji *et al.*, 2005)。LV32-21HC は炭酸塩やバライトが広がるマウンド上に位置する。

長さ 5 m もしくは 9 m のグラビティコアラーによって採取された堆積物は船上で長さ 10 cm ごとに切り分けられ、手動式油圧スクイザーを用いて間隙水を採取した。これらは 0.45 μm のディスクフィルターでろ過された。処理しきれなかった一部の堆積物はプラスチック袋に入れた状態で 4°C で冷蔵保存され、2 日以内に別途間隙水を採取した。間隙水中の塩化物イオン (塩素) と硫酸イオン濃度はイオンクロマトグラフィー (Ion Chromatography: IC, Waters 社製 1525 Binary HPLC Pump, 432 Conductivity Detector, 717 plus Autosampler) を用いて北見工業大学で測定した (南ほか, 2009)。臭素とヨウ素の濃度は誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer: ICP-MS, Hewlett Packard/Agilent 社製 HP4500) を用いて東京大学で測定した。分析精度は IC が 1% 以内、ICP-MS が 3% 以内である。なお、保存・輸送による間隙水の化学組成変化は見られない (南, 私信)。

2) 日本海

日本海直江津沖からは、2004年と2007年に東京海洋大学の調査船海鷹丸による UT04, UT07 航海, および 2005 年に海洋研究開発機構の調査船かいようによる KY05-08 航海で、ピストンコアラーによって採取された堆積物を用いた。このうち、海鷹海脚-上越海丘を中心とした UT04 と KY05-08 のデータは Tomaru *et al.* (2007) によって報告されている (図 1D)。そのため、今回は新たにガスプルームやガスハイドレートの影響のない地域として、UT07 で能登半島西沖の隠岐トラフ (PC701) と海鷹海脚-上越海丘地域から北に広がる富山トラフ (PC711) で採取された試料を分析した (図 1C)。

ピストンコアラー揚取後、堆積物コアは直ちに 1 m ごとのセクションに切り分けられた。これらを半割した後、およそ 50 cm 間隔で長さ 10 ~ 20 cm の堆積物を採取し油圧式スクイザーを用いて間隙水を採取した。間隙水はスクイザーに取り付けられた 0.45 μm のディスクフィルターでろ過された。間隙水の塩素と硫酸イオン濃度は IC (東亜 DKK 社製 ICA-2000) を用いて東京大学で、臭素とヨウ素は ICP-MS (Thermo Elemental 社製 X7) を用いて University of Rochester で測定した (Tomaru *et al.*, 2007)。分析精度は IC が 1% 以内、ICP-MS が 3% 以内である。

3) ヨウ素同位体分析

両地域から採取された間隙水に溶存するヨウ素の同位体比 ($^{129}\text{I}/\text{I}$) の測定にはヨウ化銀を用いた。試料中のヨウ素は亜硫酸水素ナトリウムによって還元した後、 I_2 としてクロロフォルムに溶媒抽出し、硝酸銀を加えヨウ化銀として回収した。これらの測定試料の $^{129}\text{I}/\text{I}$ は Purdue University の加速器質量分析計を用いて測定された (測定方法の詳細は、Sharma *et al.*, 2000)。なお、ヨウ素同位体分析にはヨウ化銀として少なくとも 0.5 mg 程度が必要であるため (Lu *et al.*, 2007)、試料量の少ない LV32-05GC は深度方向に隣りあういくつかの試料を混合した (表 1)。

表 1 間隙水中のヨウ素濃度と ^{129}I 比の分析結果.

Table 1 Analytical results of I concentration and $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratio of selected samples.

Site	Depth (top/bottom) (mbsf)	I (μM)	$^{129}\text{I}/\text{I}$ (10^{-15})
PC701	1.98	28.1	253 \pm 21
	3.04	19.5	373 \pm 58
	4.04	34.9	344 \pm 36
	5.03	39.2	328 \pm 37
	6.40	47.9	232 \pm 23
PC711	1.43	29.5	188 \pm 20
LV32-05GC	0.74 (0.6/0.8)	32.6	2590 \pm 500
	1.62 (1.4/1.8)	143	397 \pm 72
	2.63 (2.4/2.8)	234	538 \pm 100
	3.50 (3.4/3.8)	301	354 \pm 29
	4.36 (4.0/4.4)	371	339 \pm 16

ヨウ素同位体分析に必要なヨウ素量を確保するため、LV32-05GCでは隣りあういくつかの試料を混合した。深度欄の括弧は混合した試料の深度幅(上限/下限)を示す。深度とヨウ素濃度は混合したヨウ素量によって重み付けされた値を用いた。

Adjoining samples from LV32-05GC are combined (between "top" and "bottom") to increase I amount for $^{129}\text{I}/\text{I}$ determination. Depth and I concentration are I-weighted average values.

V. 分析結果

1) オホーツク海

オホーツク海サハリン島北東沖の Derugin Basin から採取された間隙水の硫酸イオン、塩素、臭素、ヨウ素濃度、およびヨウ素同位体比 ($^{129}\text{I}/\text{I}$) の深度分布を図 2A に示す。 $^{129}\text{I}/\text{I}$ に関してはいくつかの間隙水試料を混合して測定したため、深度方向にもヨウ素濃度で重み付けした誤差を示す。またガスハイドレートを含むコア (LV32-13GC, PC502, PC508, PC511, PC513) のシンボルを、オホーツク海と日本海ともに黒色(黒塗り)で統一した。

硫酸イオン濃度はガスハイドレートを含む LV32-13GC では 0.2 mbsf 程度、その他のサイトでも 1.1 ~ 2.6 mbsf まで海水に近い値を示すが、それ以深では直線状に減少し 0 mM に達す

る。ガスハイドレートを含むコア (LV32-13GC) では塩素・臭素・ヨウ素のすべてに顕著な濃度低下が見られるが、それ以外のガスハイドレートの影響を受けていない試料は直線的な深度変化を示す。塩素濃度はバライトマウンドが見られるサイト (LV32-21HC) ではコア最下部で海水値 ($\text{Cl} = 546 \text{ mM}$) から約 20% 希釈されているが、そのほかのサイトでは 10% 程度の増加が見られる。臭素とヨウ素濃度は海底付近の浅い深度では海水値 ($\text{Br} = 840 \mu\text{M}$, $\text{I} = 0.4 \mu\text{M}$) に近い相対的に低い濃度を示すが、硫酸イオン濃度が減少しはじめる深度付近から増加する。特に LV32-05GC ではヨウ素濃度上昇が顕著であり、コア最下部では $400 \mu\text{M}$ に達する。 $^{129}\text{I}/\text{I}$ は最も浅い 0.74 mbsf 付近では 2600×10^{-15} と高い値を示すが、それ以深では誤差を含めても $340 \times 10^{-15} \sim 540 \times 10^{-15}$ でほぼ一定になる。

2) 日本海

図 2B ~ D に海鷹海脚-上越海丘地域の間隙水の地化学分析結果を示す。PC701 と PC711 以外は Tomaru *et al.* (2007) による結果を引用する。試料が採取された地形に基づいて、海鷹海脚・上越海丘・その他 (リファレンス) として区分しており (図 1C, D), PC701 と PC711 はリファレンスとして扱う。

硫酸イオン濃度はガスハイドレートを含むコア以外の海鷹海脚と上越海丘では 2 mbsf 付近で、リファレンスサイトではやや深い 3 ~ 4 mbsf で、ほぼ 0 mM まで減少する (図 2B, C, D)。塩素濃度はリファレンスサイトでは深度に関わらずほぼ海水と同レベルで一定であるのに対し、海鷹海脚と上越海丘では深度とともに単調に増加、もしくは減少する傾向が見られる。ガスハイドレートを溶解したもの、もしくはそれを含む堆積物から採取された間隙水はオホーツク海と同様に大きく希釈されている (黒色シンボル: PC502, PC508, PC511, PC513)。臭素とヨウ素も同様にガスハイドレートを含むコアでは塩素とほぼ同じパターンを示し、強く希釈されている (図 2B, C, D)。一方、ガスハイドレートを含まないコアでは、臭素・ヨウ素ともにすべてのサイトで海底面直下か

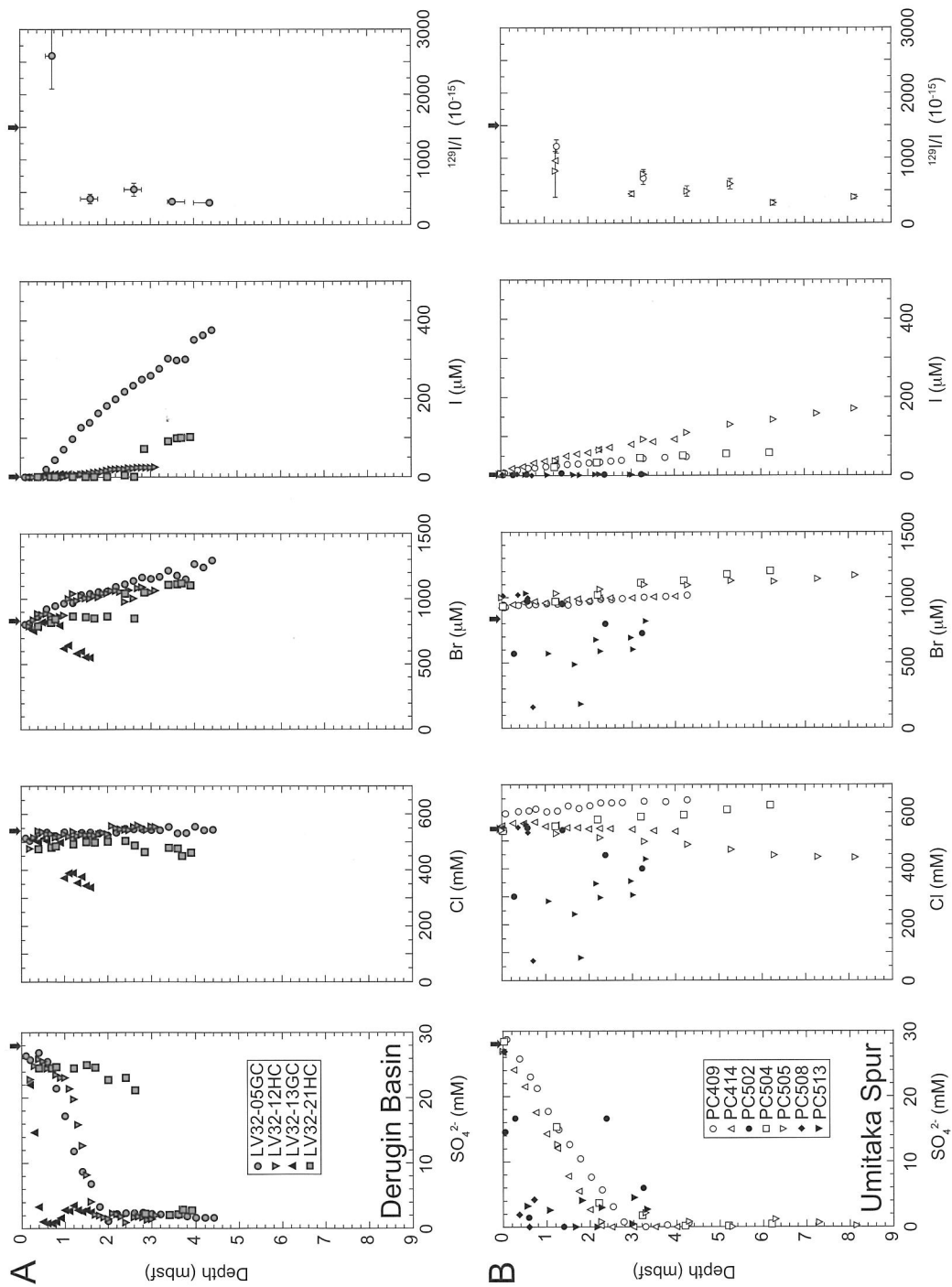


図2 硫酸イオン (SO_4^{2-}), 塩素 (Cl), 臭素 (Br), ヨウ素 (I) 濃度およびヨウ素同位体比 ($^{129}I/I$) の深度分布. (A) Derugin Basin, (B) 海鷹海脚, (C) 上越海丘, (D) リファレンスサイトに分けて示す. 黒色のシンボル (LV32-13GC, PC502, PC508, PC511, PC513) はガスハイドレートを含むコアを示す. 各図の上の矢印は標準的な海水の値を表す.

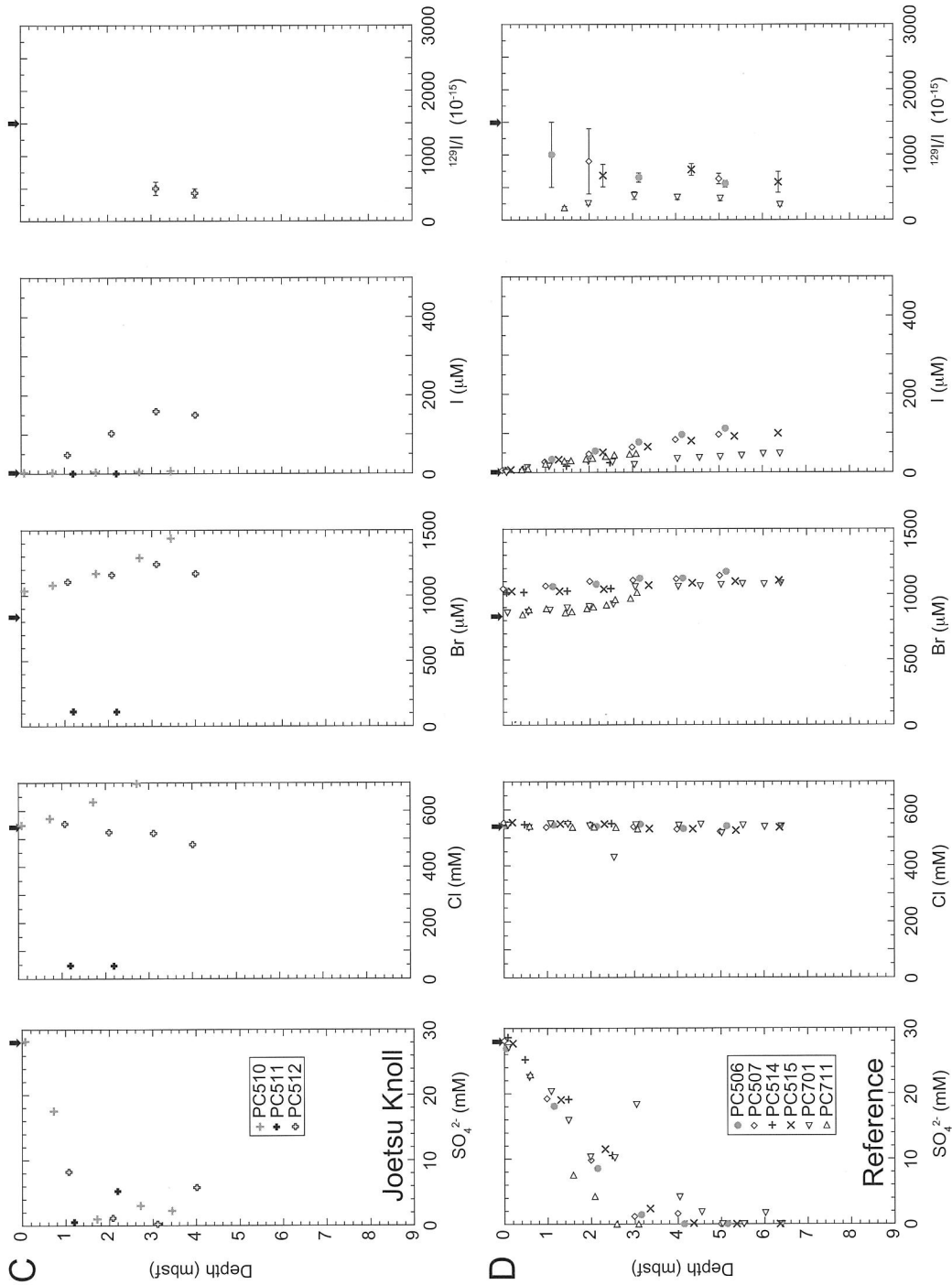


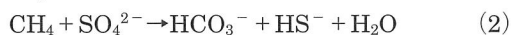
Fig. 2 Depth profiles of sulfate (SO_4^{2-}), chlorine (Cl), bromine (Br), iodine (I) concentrations and $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratios collected from the Derugin Basin (A), Umitaka Spur (B), Joetsu Knoll (C), and reference sites in the Japan Sea (D). Black symbols represent cores with gas hydrates (LV32-13GC, PC502, PC508, PC511, and PC513). Arrows indicate seawater values.

ら急激に濃度が上昇しており、特にヨウ素はコア最下部では $100 \mu\text{M}$ を超えるものが多い。臭素・ヨウ素ともに測定された最大値は海鷹海脚や上越海丘に比べ、リファレンスサイトのほうが低く、 $100 \mu\text{M}$ 以下である。隠岐トラフ (PC701) と富山トラフ (PC711) で採取されたコアはリファレンスサイトの中でも特に臭素とヨウ素濃度が低い。またこれらのサイトではオホーツク海同様に硫酸イオン濃度が比較的高い深度 (海底面直下) で臭素濃度が低い傾向が見られる。 $^{129}\text{I}/\text{I}$ は最浅部で約 1000×10^{-15} で深部に向かってその値は小さくなり、約 5 mbsf で $400 \times 10^{-15} \sim 600 \times 10^{-15}$ のほぼ一定の値に達する。ガスハイドレートとガス湧出の見られないリファレンスサイトでも特に PC701 と PC711 は深度に関わらず $200 \times 10^{-15} \sim 300 \times 10^{-15}$ でほぼ一定で、他の試料に比べ有意に小さい (図 2B, C, D)。

VI. 議 論

1) 硫酸イオン濃度とメタンフラックス

オホーツク海サハリン島北東沖では海底面付近で硫酸イオン濃度が海水に近い層が見られるが、それらを含むすべてのサイトで硫酸イオン濃度はある深度から急激に低下し、海底面下数 m でほぼ 0 mM になる。海水から供給される硫酸イオンは、嫌気的な環境ではその大部分が微生物の活動により深部堆積物から供給されるメタンと以下の反応で表されるように消費される (Borowski *et al.*, 1996)。



(2) 式に従って嫌気的メタン酸化のみで硫酸イオンが消費されていると仮定すると、硫酸イオン濃度は直線状に減少し、上記の反応が起きている深度で濃度が 0 mM に達する。この深度は Sulfate-Methane Interface (SMI) とよばれ、一般にメタンの供給が強いほど浅くなり、深部からのメタンフラックスの指標となる。海鷹海脚-上越海丘では約 2 mbsf 以深に SMI が現れるのに対し、サハリン島沖では $0.5 \sim 3 \text{ mbsf}$ で場所により大きく異なる。ガスハイドレートを含むコア (LV32-13GC) では間隙水の化学組成がガスハイ

ドレートの分解によって乱されているが、SMI は 0.5 mbsf 付近に現れているようであり、他のサイトに比べて浅い。つまりメタンフラックスが強いサイトでガスハイドレートが特に浅い深度で発達しており、メタンの供給量がガスハイドレートの分布を強く支配しているようである。また、サハリン島沖では海底面直下から $1.1 \sim 2.6 \text{ mbsf}$ までに硫酸イオン濃度が緩やかに低下する、もしくはほぼ一定の層が見られる。堆積物には生物擾乱の跡などが認められないことから、メタンフラックスを上回る速度で海水から硫酸イオンが供給されている、つまり堆積速度が速い環境であることが示唆される。

2) ガスハイドレートによる間隙水の化学組成変化

図 2 の黒色シンボルはコア中にガスハイドレートが含まれていたサイトを示す (LV32-13GC, PC502, PC508, PC511, PC513)。ガスハイドレートの一部はコア回収中に分解して真水を堆積物中に放出するため、間隙水はその分解量に応じて希釈を受け (Hesse, 2003)、しばしば堆積物がスプーン状になる。特に塩素濃度が 100 mM 以下になる一部の試料はガスハイドレートそのものを分解したものである。臭素・ヨウ素濃度も塩素と同様の希釈パターンを示す。

また、海鷹海脚と上越海丘で見られる塩素濃度の単調な増加と減少もガスハイドレートの生成・分解によって説明される (Hiruta *et al.*, 2009)。すなわちコア採取深度よりも深い堆積物中でガスハイドレートが生成しているなら、各種溶存イオンが結晶から間隙水に排出され高塩水を作り、この高塩水が浅部に移動することによって塩素濃度上昇と臭素・ヨウ素濃度上昇の一部が作られると考えられる (臭素とヨウ素についての詳細は後述)。一方、ガスハイドレートが存在する深度でのスパイク状の塩素 (臭素, ヨウ素) 濃度低下以外に、深度方向への単調で緩やかな濃度低下が見られる。これは堆積物深部で粘土鉱物の脱水反応などにより溶存イオン濃度の低い深部流体が上昇してきているためであると考えられる (Kastner *et al.*, 1991; Tomaru *et al.*, 2006)。また濃度

低下は特に日本海のカスハイドレート地域で顕著に見られることから、おそらく相境界に位置するBSR直上のガスハイドレートの一部が分解し放出された真水も、深度方向への緩やかな希釈を作り出している要因のひとつであると考えられる(Egeberg and Dickens, 1999)。

オホーツク海サハリン島北東沖ではメタン湧出サイト(LV32-05GC, 12HC, 13GC)で塩素濃度の上昇が見られる。これは日本海と同様に、コアが採取された深度よりも深いところでガスハイドレートが生成し、高塩水が放出されたことを反映している。また、塩素濃度の低下が見られるバライトマウンドサイト(LV32-21HC)ではバライト中のストロンチウム同位体比から、少なくとも900~1800 mbsfの深度から間隙水が供給されていることが示唆されている(Greinert *et al.*, 2002)。この深度では粘土鉱物の脱水反応やシリカ鉱物の変質が起こることから、これらの反応によって生成した塩素濃度の低い深部流体が海底まで達しているようである。

3) 臭素・ヨウ素

塩素濃度が深度とともに減少しているコアを含め、すべてのコアで臭素とヨウ素濃度は単調に増加している。このことから、ガスハイドレートの分解や粘土鉱物の脱水による希釈よりも十分に高いレベルで、臭素とヨウ素に富んだ深部流体が上昇していることが強く示唆される。特にヨウ素はコア最下部で100 μM を超えるものも多く、海水の200倍以上濃集している。一方、臭素にも明瞭な増加傾向が見られるが、その濃集度はせいぜい海水の1.6倍程度である。臭素・ヨウ素・メタン(硫酸イオン濃度から求められるSMIがメタンフラックスを代表する)はともに有機物の続成分解過程で間隙水中に供給される成分であるが、これらの濃度の変化率には相関が見られず、有機物の種類(年代や堆積環境の差)や間隙水の酸化還元状態・堆積物の浸透率など、独立した要因がこれらの分布を支配しているようである。

サハリン島北東沖の試料は特にヨウ素濃度の挙動がサイト間で大きく異なり、LV32-05GCではすべてのサイトで最も顕著な濃度増加を示す。ま

たサハリン島沖ではすべてのサイトで海底から0.5~2.6 mbsfでヨウ素濃度の低いゾーンが見られ、それ以深で他のサイトと同様に大きな濃度上昇が見られる。この変化はそれほど顕著ではないが臭素にも見られる。これらの濃度変化が起こる深度は硫酸イオンのそれによく一致することから、メタンとともに上昇する臭素とヨウ素に富んだ深部流体の海水への供給量を上回る速さで、海水が堆積物とともに供給されていると考えられる。これは、メタンフラックスと臭素・ヨウ素フラックスは日本海に比べて顕著な違いがないことや、コアに堆積物の再堆積の証拠などは見られないことなどから、アムール川からの大量の陸源物質が供給されるサハリン島沖のほうが、日本海よりも堆積物の供給量や堆積速度が、大きいためであるといえる。

4) ハロゲン組成と間隙水の起源

塩素と臭素に対するヨウ素の濃集率をI/Cl-I/Br(モル濃度比)として図3に示す(星印は標準的な海水の値。Cl = 546 mM, Br = 840, I = 0.4 μM ; Burton, 1996)。深度方向の相対的な濃度変化は塩素と臭素よりもヨウ素のほうが大きいため、I/ClとI/Brが大きいものほど深い試料にはほぼ対応する。浅部の堆積物では海水との混合によりこれらの比は低くなるが、深部流体の影響をより強く受けている深部の試料はオホーツク海、日本海ともに海洋有機物を代表するI/Br = 0.04 \pm 0.02(図3中の矢印)よりも大きい。これは海洋有機物に取り込まれていた臭素とヨウ素が、深部堆積物中で続成分解時に間隙水に放出されたためである。オホーツク海では浅部の硫酸イオン濃度が高い試料のI/Cl-I/Brが海水に非常に近い値を示していることから、その深度の間隙水そのものが海水の組成に近く、深部流体の影響が小さいことがわかる。これは硫酸イオン濃度からの結果とも整合的である。

またガスハイドレートを含む試料(黒色シンボル)はI/ClとI/Brが相対的に低い(図3A, B)。これはガスハイドレート生成時の結晶からの不純物の排除の割合が一定ではなく、塩素よりも臭素とヨウ素が結晶から排除されやすく、ガスハイド

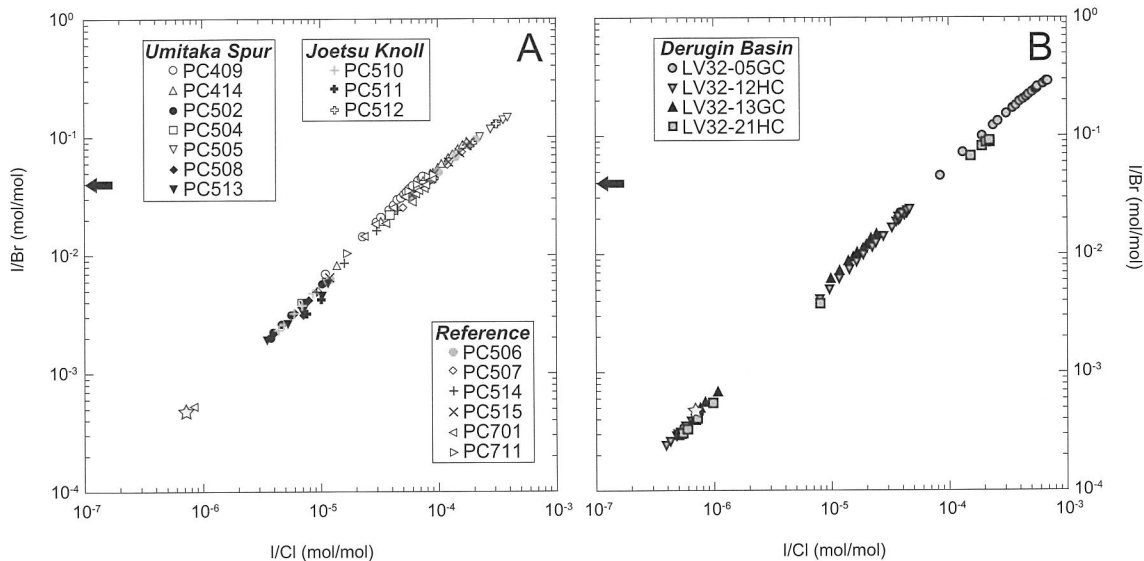


図 3 I/Cl-I/Br (モル濃度比) ダイアグラム. (A) は日本海の試料を (B) はオホーツク海の試料を示す. 図中の星印は海水組成を, 矢印は海洋有機物の代表的な I/Br 値を示す.

Fig. 3 I/Cl-I/Br molar ratio diagram of sites in the Japan Sea (A) and Okhotsk Sea (B). Stars and arrows (I/Br) indicate values of seawater and marine organic material, respectively.

レート周囲の間隙水や結晶中の流体包有物状の塩水が臭素とヨウ素に乏しいことを示す。拡散速度や化学形態の違いなどの微細な条件を反映しているものと考えられ、今後の検討課題である。

5) 放射性ヨウ素同位体 (^{129}I) 年代

PC701 と 711 を除くコアで $^{129}\text{I}/\text{I}$ は堆積物浅部で海水値である 1500×10^{-15} に近い値を示し、深度とともに低下し約 5 mbsf 以深で測定誤差も含めるとほぼ一定の値に達する。現在の海水の $^{129}\text{I}/\text{I}$ は人為的な ^{129}I の大量放出により 1500×10^{-15} よりも数桁高く、表層水では $100,000 \times 10^{-15}$ に達する (Fehn *et al.*, 1986; Moran *et al.*, 1998)。海洋堆積物でも 5 mbsf 以浅では間隙水中のヨウ素濃度が相対的に低いため人為的 ^{129}I の影響を受けやすいが、間隙水中のヨウ素濃度を $50 \mu\text{M}$ と高めに仮定しても、1% の人為的な ^{129}I の流入で $^{129}\text{I}/\text{I}$ の初期値である 1500×10^{-15} を大きく超えてしまう。つまり本研究で扱う試料に関しては $^{129}\text{I}/\text{I}$ を大きく変えるレベルの人為的 ^{129}I の混入はないといえる。したがって浅部での $^{129}\text{I}/\text{I}$ の低下は、人為的な ^{129}I の影響を受けてい

ない深層海水 ($^{129}\text{I}/\text{I} = 1500 \times 10^{-15}$) とそれよりも低い $^{129}\text{I}/\text{I}$ を持つ深部流体との混合の結果である。また、 $^{129}\text{I}/\text{I}$ を測定した特に深部の間隙水のヨウ素濃度は $30 \mu\text{M}$ 以上であるため、海水 ($\text{I} = 0.4 \mu\text{M}$; $^{129}\text{I}/\text{I} = 1500 \times 10^{-15}$) が 50% 混合しても $^{129}\text{I}/\text{I}$ は十分に測定誤差内に収まる。さらに、ヨウ素濃度に関しても海水の混合による濃度低下は見られないため、ほぼ一定の $^{129}\text{I}/\text{I}$ を持つ 5 mbsf 以深の試料は海水による汚染を受けていないといえる。また堆積物中の ^{238}U の自発核分裂によって生成した ^{129}I は間隙水に移行するため、間隙水の $^{129}\text{I}/\text{I}$ を上昇させうる。 ^{238}U 起源の ^{129}I は堆積物中の ^{238}U 濃度、堆積物の密度と有効間隙率などの関数で決定されるが、ユーラシア大陸北東縁の堆積物では ^{238}U 濃度が 1 ppm 程度であり、間隙水の $^{129}\text{I}/\text{I}$ に与える影響は測定誤差範囲内である。つまり 5 mbsf 以深の試料の $^{129}\text{I}/\text{I}$ は深部流体そのものの値をよく保存しており、式 (1) から求められるヨウ素同位体年代は真の値を持つとみなせる。

$1/\text{I} - ^{129}\text{I}/\text{I}$ プロット上では流体の混合関係が直線

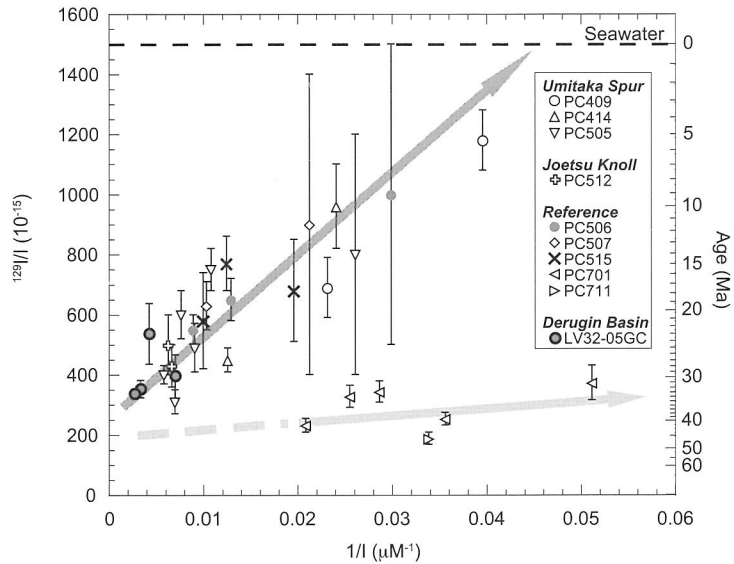


図 4 $1/I$ - $^{129}I/I$ (年代) ダイアグラム. 矢印はガスハイドレート胚胎地域 (濃灰色: Derugin Basin および海鷹海丘-上越海丘地域) とリファレンスサイト (薄灰色: PC701 および PC711) での混合直線を表す. 破線は $^{129}I/I$ の海水値を示す.

Fig. 4 $1/I$ - $^{129}I/I$ (age) diagram. Arrows represent ^{129}I mixing process of gas hydrate potential area (dark gray: Derugin Basin and Umitaka Spur-Joetsu Knoll area) and reference sites (pale gray: PC701 and PC711). Dashed line indicates pre-anthropogenic $^{129}I/I$ ratio of seawater.

で表される (図 4)。ガスハイドレートが胚胎する地域ではオホーツク海と日本海で共通の 1 本の混合直線が (図 4 の濃灰色の矢印)、隠岐トラフと富山トラフのリファレンスサイトには、それとは独立した混合直線が存在する (図 4 の薄灰色の矢印)。ガスハイドレート地域の混合直線はヨウ素濃度が $\sim 22 \mu\text{M}$ ($1/I = 0.045 \mu\text{M}^{-1}$) 付近で海水値である $^{129}I/I = 1500 \times 10^{-15}$ と交わることから、海水もしくは海底付近の初期続成作用で放出された新しいヨウ素との混合によるものであり、高ヨウ素濃度の試料 (深い試料) はこれらの混合の影響の少ない値である。一方、リファレンスサイト (PC701 と PC711) の直線は傾きが小さく、混合していたとしてもヨウ素濃度の低い海水 ($I = 0.4 \mu\text{M}$, $1/I = 2.5 \mu\text{M}^{-1}$) の影響が大部分である。リファレンスサイトの深部でのヨウ素濃度が測定された値よりも高かったと仮定

しても $^{129}I/I$ はほとんど変わらず (図 4 の薄灰色の矢印の破線部分)、上述のガスハイドレート地域の試料に比べて有意に小さい。

以上のことから、5 mbsf 以深の間隙水の $^{129}I/I$ が深部流体の持つ値として認められ、それらは日本海東縁のガスハイドレート域で $400 \times 10^{-15} \sim 600 \times 10^{-15}$ 、隠岐トラフと富山トラフのリファレンスサイトで $200 \times 10^{-15} \sim 300 \times 10^{-15}$ 、またオホーツク海サハリン島北東沖では 340×10^{-15} 程度である (図 4)。これらの値と式 (1) から、それぞれおよそ 3 千万年、4 千万年、3 千 5 百万年というヨウ素同位体年代が導かれる。式 (1) で用いた $^{129}I/I$ の初期値 (R_i) は 10% 程度の誤差が見込まれるが、本研究の試料で測定された $^{129}I/I$ では、初期値の変動がヨウ素同位体年代に与える影響は年代にして 3 百万年以下である。

6) ユーラシア大陸北東縁の発達とガスハイドレート濃集

有機物が続成分解過程でメタンを生成すると同時に取り込んでいたヨウ素を間隙水に放出し、それらが同時に移動していたとすると、現在海底から湧出しガスハイドレートの生成に関わっているメタンは、海鷹海脚-上越海丘地域では漸新世初期に堆積した有機物が起源であることがわかる。この年代は日本海ではグリーンタフ変動の初期で日本海の開裂が始まった時期に一致し、日本海生成のごく初期に厚く堆積した有機物に富んだ堆積物が主要な起源であるといえる (Tomaru *et al.* 2007)。活発な地殻変動による高い熱流量が有機物の熟成・分解に大きく寄与した可能性もある (町山ほか, 準備中)。

また、同じ日本海でもガスハイドレートの発達していない隠岐トラフ-富山トラフでは、間隙水に溶存しているメタンの起源有機物の堆積時代は始新世中~後期になり海鷹海脚-上越海丘地域に比べて古い。富山トラフの縁辺に位置し強い変形を受けている海鷹海脚-上越海丘地域に対し、隠岐トラフや富山トラフのトラフ底に位置するリファレンスサイトは地質学的にガスを濃集する構造を持ちにくい。特に隠岐トラフ (PC701) はフォッサマグナにつながる海鷹海脚-上越海丘地域に比べて堆積層が薄いことから、基盤岩の影響を受けている可能性があり、ヨウ素の起源と集積過程が大きく異なっているようである。またリファレンスサイトのヨウ素同位体年代は、他の地域で見られるような浅部で上昇する (海水値に近づく) 傾向が見られない。SMI は他の地域に比べて同じかやや深いためメタンフラックスが特別高いとは言えず、間隙水中のメタンとヨウ素が同時に移動していたとすると、特に大量の古いヨウ素が供給されていたとは考えにくい。ガスハイドレートが発達している地域は有機物に富んだ、日本海形成時に堆積した有機物起源のヨウ素が卓越しているのに対し、ガスハイドレートのない地域ではそれ以前の、おそらく基盤岩に類するより古い付加体堆積物起源の流体が現れているようである。ガスハイドレート自身が相対的に新しいヨウ

素とメタンのトラップとなっているのか、新しいヨウ素とメタンが地質構造によって規制されて集まった結果としてガスハイドレート鉱床を形成しているのかは、ヨウ素同位体年代法からメタンの移動・濃集様式を議論するうえでの今後の大きな課題である。

オホーツク海サハリン島北東沖では、始新世後期に堆積した有機物起源のメタンがガスハイドレートの生成に寄与している。この地域を含むオホーツク海北部の生成史の詳細は不明な点が多いが、日本海よりも古い基盤岩の存在が報告されていることから、日本海の形成に先立って開裂が始まったと考えられる。またサハリン島北端のエリザベス岬には上部白亜系の堆積岩類が堆積時の構造を保持した状態で露出しており、白亜紀末に存在したユーラシア大陸北東縁のプレート沈み込み帯の前弧海盆であった可能性が指摘されている (亀田ほか, 2000)。そのため日本海に比べてより古く、有機物に富んだ堆積物がヨウ素とメタンの根源岩となっていることが示唆される。

白亜紀末はモンゴル-オホーツク海が縮小しはじめ、大量の陸源有機物が供給され (Kimura, 1994)、それに続く北米プレートの衝突、オホーツク海と日本海の拡大 (Jolivet *et al.*, 1994; Taira, 2001) と、ユーラシア大陸北東縁のテクトニクスが大きく変化した時期である。それぞれのガスハイドレート地域で見られるヨウ素の年代がこれらの時代と一致することは、ヨウ素に富んだ有機物の供給がテクトニックな変化に深く関連していることを強く示唆する。

VII. まとめ

海底付近に塊状ガスハイドレート鉱床が発達するオホーツク海サハリン島北東沖と日本海東縁で採取された堆積物間隙水の溶存ハロゲン濃度およびヨウ素同位体組成を測定した。オホーツク海では堆積速度がメタンなどの溶存成分の上昇供給量を上回り、海水成分が海底面下数 m まで卓越する傾向が見られた。ガスハイドレートが発達する地域では、オホーツク海、日本海ともに嫌氣的メタン酸化によって硫酸イオンが急激に消費されて

おり、相対的に深部からのメタンフラックスが高いことが明らかになった。海洋-堆積物系で化学的に安定な塩素の濃度からは、堆積物深部のガスハイドレートの環境を反映し、分解場では真水が、生成場では塩水がガスハイドレートから間隙水に放出されており、間隙水の溶存イオン濃度の基本的な勾配を作っていることが明らかになった。一方、有機物に取り込まれる性質がある臭素とヨウ素は、深部での有機物の分解に伴い間隙水に濃集するため、その上方移動による濃度の急激な上昇が見られた。特にヨウ素はコア最下部で海水の200倍以上の濃度を示す。臭素とヨウ素は有機物の種類によって含有率が異なるため、その存在比からは起源となっている有機物の大部分が海成であることが示唆された。

間隙水に溶存するヨウ素の同位体比 ($^{129}\text{I}/\text{I}$) 比からは、ガスハイドレートの生成に関与しているメタンとヨウ素の根源岩の年代がオホーツク海でおよそ3千5百万年、海鷹海脚-上越海丘でおよそ3千万年であることが明らかになった。これらの年代は、それぞれの地域でテクトニックな活動が活発化し大量の堆積物が供給されはじめた時期と一致する。一方、ガスハイドレートの見られない富山トラフと隠岐トラフではヨウ素同位体年代はおよそ4千万年となり、より古い基盤岩からの影響を強く受けていると考えられ、前者とは明瞭な年代差が存在する。

ガスハイドレート生成のためにはメタンの濃集が不可欠であり、オホーツクプレートとアムールプレートのテクトニクスの活発化に伴って大量に堆積した有機物とその起源となっていることが明らかになった。ガスの移動・集積に関してもテクトニクスに起因する背斜構造や断層・破碎帯の分布が重要であることから、オホーツク海と日本海のプレート境界周辺に分布するガスハイドレート鉱床の発達にはユーラシア大陸北東縁の活動史に密接なつながりがあるといえる。

謝 辞

本研究で使用した試料は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の調査船

Akademik M.A. Lavrentiev 及び東京海洋大学の調査船海鷹丸を用いて採取した。両船の乗組員、乗船研究者の方々には調査、分析においてお世話になった。また、本稿を査読していただいた University of Calgary の内田 隆氏、および学習院大学の村松康行氏には大変有益なご意見を頂いた。以上の方々には謝意を表す。本研究の費用の一部は文部科学省科学研究費補助金・基盤研究 (A) 14254003 および同 18206099 (代表: 庄子仁)、基盤研究 (C) 15550060 および同 19550077 (代表: 南 尚嗣)、基盤研究 (A) 16201002 および同 19204049 (代表: 松本 良)、アメリカ国立科学財団 (National Science Foundation: NSF) 研究費 (Udo Fehn) を使用した。また、本研究は日本学術振興会海外特別研究員および特別研究員の研究活動 (戸丸 仁) として行われた。

文 献

- 青山千春・松本 良 (2009): 計量魚群探知機によるメタンブルームの観測とメタン運搬量の見積もり。地学雑誌, **118**, 156-174.
- Bogorov, V.G. (1974): *Plankton of the World Ocean*. Nauka, Moscow. (in Russian)
- Borowski, W.S., Paull, C.K. and Ussler, W.I. (1996): Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate. *Geology*, **24**, 655-658.
- Broecker, W.S. and Peng, T.H. (1982): *Tracers in the Sea*. Eldigio Press, Palisades, NY.
- Burton, J.D. (1996): The ocean: A global geochemical system. in *Oceanography: An Illustrated Guide* edited by Summerhayes, C.P. and Thorpe, S.A., Manson, London, 165-181.
- Egeberg, P.K. and Dickens, G.R. (1999): Thermodynamic and pore water halogen constraints on gas hydrate distribution at ODP Site 997 (Blake Ridge). *Chemical Geology*, **153**, 53-79.
- Elderfield, H. and Truesdale, V.W. (1980): On the biophilic nature of iodine in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, **50**, 105-114.
- Fehn, U., Holdren, G.R., Elmore, D., Brunelle, T., Teng, R. and Kubik, P.W. (1986): Determination of natural and anthropogenic ^{129}I in marine sediments. *Geophysical Research Letters*, **13**, 137-139.
- Fehn, U., Snyder, G.T., Matsumoto, R., Muramatsu, Y. and Tomaru, H. (2003): Iodine dating of pore waters associated with gas hydrates in the Nankai area, Japan. *Geology*, **31**, 521-524.
- Fehn, U., Lu, Z. and Tomaru, H. (2006): Data report: $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratios and halogen concentrations in pore water of hydrate ridge and their relevance for the origin of gas hydrates: A progress report. in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* edited by Trehu, A.M., Bohrmann, G., Tor-

- res, M.E. and Colwell, F.S., Ocean Drilling Program, College Station, Texas, **204**, 1-25.
- Fehn, U., Moran, J.E., Snyder, G.T. and Muramatsu, Y. (2007): The initial $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratio and the presence of 'old' iodine in continental margins. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **259**, 496-502.
- 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.
- Gnibidenko, H.S., Hilde, T.W.C., Gretskeya, E.V. and Andreev, A.A. (1995): Kurile (South Okhotsk) backarc basin. in *Backarc Basins: Tectonics and Magmatism* edited by Taylor, B., Plenum Press, New York, 421-449.
- Greiner, J., Bollwerk, S.M., Derkachev, A., Bohrmann, G. and Suess, E. (2002): Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: Precipitation processes at cold seep site. *Earth and Planetary Science Letters*, **203**, 165-180.
- Gribble, G.W. (1998): Naturally occurring organohalogen compounds. *Accounts of Chemical Research*, **31**, 141-152.
- Harvey, G.R. (1980): A study of the chemistry of iodine and bromine in marine sediments. *Marine Chemistry*, **8**, 327-332.
- Hesse, R. (2003): Pore water anomalies of submarine gas-hydrate zones as tool to assess hydrate abundance and distribution in the subsurface What have we learned in the past decade? *Earth-Science Reviews*, **61**, 149-179.
- 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 Japan Sea. *Earth and Planetary Science Letters*. (in press)
- Jolivet, L., Tamaki, K. and Fournier, M. (1994): Japan Sea, opening history and mechanism: A synthesis. *Journal of Geophysical Research*, **99**, 22237-22259.
- 亀田 純・木村 学・Melnikov, O.A.・早坂康隆・橋本善孝・坂島隆彦・新井孝志・芳野 極・鈴木紀毅 (2000): サハリン最北部の地質構造から見た北米・ユーラシアプレート収束境界のテクトニクス. *地学雑誌*, **109**, 235-248.
- Kastner, M., Elderfield, E. and Martin, J.B. (1991): Fluids in convergent margins: What do we know about their composition, origin, role in diagenesis and importance for oceanic chemical fluxes? *Philosophical Transactions of the Royal Society of London: Physical and Engineering Sciences*, **335**, 243-259.
- Kato, H. (1992): Fossa Magna—A masked border region separation southwest and northwest Japan. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, **43**, 1-30.
- Kimura, G. (1994): The latest Cretaceous-early Paleogene rapid growth of accretionary complex and exhumation of high pressure series metamorphic rocks in northwestern Pacific margin. *Journal of Geophysical Research*, **99**, 22147-22164.
- Koblentz-Mischke, O.J. (1967): Primary production of the Pacific Ocean (in Russian). in *Biology of the Pacific Ocean, Part 1* edited by Vinogradov, M.E., Nauka, Moscow, 62-65.
- Lerman, A. (1979): *Geochemical Processes: Water and Sediment Environments*. John Wiley and Sons, NY.
- Lu, Z., Fehn, U., Tomaru, H., Elmore, D. and Ma, X. (2007): Reliability of $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratios produced from small sample masses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **259**, 359-364.
- Martin, J.B., Gieskes, J.M. and Torres, M. (1993): Bromine and iodine in Peru margin sediments and pore fluids: Implications for fluid origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 4377-4389.
- Matsumoto, R., Tomaru, H. and Lu, H. (2004): Detection and evaluation of gas hydrates in the eastern Nankai Trough by geochemical and geophysical methods. *Resource Geology*, **54**, 53-67.
- Matsumoto, R., Okuda, Y., Aoyama, C., Hiruta, A., Ishida, Y., Sunamura, M., Numanami, H., Tomaru, H., Snyder, G.T., 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 Fifth International Conference on Gas Hydrate, 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・萩原成騎・柳川勝則・砂村倫成・後藤忠則・廬 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**, 43-71.
- 南 尚嗣・Krylov, A.・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・Mateeva, T.・Jin, Y.K.・Obzhairov, A.・Poort, J. (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. *地学雑誌*, **118**, 194-206.
- Moran, J.E., Fehn, U. and Teng, R.T.D. (1998): Variations in $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios in recent marine sediments: Evidence for a fossil organic component. *Chemical Geology*, **152**, 193-203.
- Nakamura, K. (1983): Possible nascent trench along the eastern Japan Sea as the convergent boundary between Eurasian and North American plates. *Bul-*

- letin of the Earthquake Research Institute, University of Tokyo, **58**, 711-722.
- Nakatsuka, T., Toda, M., Kawamura, K. and Wakatsuchi, M. (2004): Dissolved and particulate organic carbon in the Sea of Okhotsk: Their transport from continental shelf to ocean interior. *Journal of Geophysical Research*, **109**, C09S13.
- Okamura, Y., Takeuchi, K., Joshima, M. and Satoh, M. (1994): *Geological Map of South of Sado Island (1:200,000)*. Geological Survey of Japan.
- Pedersen, T.F. and Price, N.B. (1980): The geochemistry of iodine and bromine in sediments of the Panama Basin. *Journal of Marine Research*, **38**, 397-411.
- Price, N.B. and Calvert, S.E. (1977): The contrasting geochemical behaviors of iodine and bromine in recent sediments from the Namibian shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**, 1769-1775.
- Price, N.B., Calvert, S.E. and Jones, P.G.W. (1970): The distribution of iodine and bromine in the sediments of the South Western Barents Sea. *Journal of Marine Research*, **28**, 22-34.
- Sharma, P., Bourgeois, M., Elmore, D., Granger, D., Lipschutz, M.E., Ma, X., Miller, T., Mueller, K., Rickey, F., Simms, P. and Vogt, S. (2000): PRIME lab AMS performance, upgrades and research applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **172**, 112-123.
- Shoji, H., Soloviev, V., Matveeva, T., Mazurenko, L., Minami, H., Hachikubo, A., Sakagami, H., Hyakutake, K., Kaulio, V., Gladysch, V., Logvina, E., Obzhairov, 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, Transactions*, **86**, 13-24.
- 庄子 仁・Jin, Y.K.・Obzhairov, A.・Salomatin, A.・Baranov, B.・Gladysch, 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ブルーム. *地学雑誌*, **118**, 175-193.
- Snyder, G. and Fehn, U. (2004): Global distribution of ¹²⁹I in rivers and lakes: implications for iodine cycling in surface reservoirs. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **223-224**, 579-586.
- Soloviev, A., Garver, J.I. and Ledneva, G. (2006): Cretaceous accretionary complex related to Okhotsk-Chukotka Subduction, Omgon Range, Western Kamchatka, Russian Far East. *Journal of Asian Earth Sciences*, **27**, 437-453.
- Taira, A. (2001): Tectonic evolution of the Japanese Island Arc system. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, **29**, 109-134.
- Tomaru, H., Matsumoto, R., Torres, M.E. and Borowski, W.S. (2006): Geological and geochemical constraints on the isotopic composition of interstitial waters from the Hydrate Ridge region, Cascadia continental margin. in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* edited by Trehu, A.M., Bohrmann, G., Torres, M.E. and Colwell, F.S., Ocean Drilling Program, College Station, Texas, **204**, 1-20.
- Tomaru, H., Lu, Z., Snyder, G.T., Fehn, U., Hiruta, A. and Matsumoto, R. (2007): Origin and age of pore waters in an actively venting gas hydrate field near Sado Island, Japan Sea: Interpretation of halogen and ¹²⁹I distributions. *Chemical Geology*, **236**, 350-366.
- Tsunogai, S. (1971): Iodine in the deep water of the ocean. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, **18**, 913-919.
- Watson, B.F. and Fujita, K. (1985): Tectonic evolution of Kamchatka and the Sea of Okhotsk implications for the Pacific Basin. in *Tectonostratigraphic Terranes of the Circum-Pacific Region* edited by Howell, D.G., Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources, Houston, TX, **1**, 333-348.
- Zonenshain, L.P., Kuzmin, M.I., Natapov, L.M. and Page, B.M. (1990): *Geology of USSR: A Plate-tectonic Synthesis*. American Geophysical Union, Washington D. C.

(2008年10月31日受付, 2009年2月6日受理)

