



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	超微量の炭素同位体比測定による海底熱水・冷湧水溶存気体に関する研究
Author(s)	角皆, 潤; Tsunogai, Urumu
Citation	地球化学, 36(1), 51-63
Issue Date	2002-03-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/44891
Type	journal article
File Information	chikyukagakuv36p51.pdf



2000年度日本地球化学会奨励賞受賞記念論文

超微量の炭素同位体比測定による 海底熱水・冷湧水溶存気体に関する研究

角 皆 潤*

(2001年8月21日受付, 2001年10月30日受理)

Stable carbon isotopic studies of volatile components in seafloor venting hydrothermal and cold seep fluids, using CF-IRMS

Urumu TSUNOGAI*

* Division of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science,
Hokkaido University, N 10 W 8, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

This paper summarizes stable carbon isotopic studies of hydrocarbons, especially methane, in seafloor venting hydrothermal and cold seep fluids, and their effluent methane-enriched plume in water column. Through highly sensitive isotopic analysis using CF-IRMS, we have discussed origin and/or behavior of hydrocarbons in each system. Major results are as follows: (i) methane in cold seep fluids around Japanese islands mostly microbial origin, (ii) methane emitted from cold seep fluids mostly oxidized anaerobically within sediments just before they emitted into ocean, (iii) methane in hydrothermal plume oxidized aerobically in some extent in the water column. Besides, methane flux and heat flux can be calculated for a methane-enriched fluid venting area from $\delta^{13}\text{C}$ distribution of methane in hydrothermal plume, by using kinetic isotope fractionation which occurs during partial destruction of methane in water column as an indicator to estimate magnitude of the partial destruction. Similar approach could be also applicable to study origin and behavior of reactive trace components in atmosphere, such as non-methane hydrocarbons and CO. Preliminary results of such studies are also presented.

Key words: methane, hydrocarbon, CF-IRMS, carbon isotopic composition, hydrothermal and cold seep fluid, carbon monoxide, kinetic isotope fractionation

1. はじめに

炭素・酸素・水素・窒素・硫黄は地球科学の多方面で重要な役割を担う元素です。しかし多方面で活躍するが故、これらの元素を含む分子の挙動は複雑で、その分布を計測しているだけでは解釈が難しいことが多いのも事実です。

幸いなことにこれらの元素には複数の安定同位体が存在します。同位体なのでその割合は一定のはずですが、ある「特殊な」過程が途中に入るとこの比が微妙

に変化します。どのくらい変化するのかと言うとこれはほんのわずか。例えば、主同位体に対するある同位体の含有率が1.000%から0.999%へ変化するという程度です。しかし現代の同位体分析化学技術を持ってすれば、「それなりの量」（詳しくは後で詳述）の試料さえあればこのわずかな変化も見逃さずに測定できます。値は慣習によりある物質における含有率を基準として試料の含有率との間の相対的なズレを千分率で表します（単位はパーミル%を使います）。先の例で示した1.000%を基準物質における含有率、0.999%を試料における含有率とすると、試料の基準物質からの0.001%の差は-1%に相当します。また炭素安定同位体比の場合、通常は「PDB」と呼ばれる炭酸塩の

* 北海道大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻
〒060-0810 札幌市北区北10条西8丁目

炭素同位体比を基準にして、これからのズレを「‰ PDB」という単位で表すのが普通です。

この安定同位体指標は大きく分けて2種類の情報を提供してくれます。①その対象元素（もしくは対象元素を含む物質）の起源に関する情報、②その対象元素（もしくは対象元素を含む物質）が途中で経てきたプロセス（＝挙動）に関する情報、の二つです。

Fig. 1.1を見て下さい。例えばある対象元素を含む化合物の起源として二つの候補（この図のケースではXとY）が存在する場合を考えます。その二つの候補が対象元素について有意に異なる同位体比（図の場合ではXの同位体比が -10% 、Yが -50% ）を示し、かつ生成からサンプリングおよび分析までの過程で同位体比が変化しない（もしくは変化しても無視できる、あるいはその変化を補正できる）ことが保証されている場合には、観測地点における同位体比からどちらが起源かを見分けることが出来ます。つまり同位体比から対象元素（もしくは対象元素を含む物質）の起源に関する情報が得られる訳です。

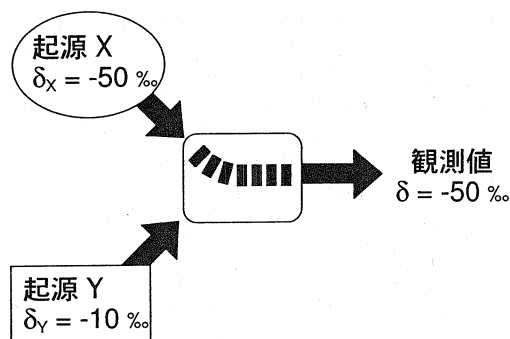


Fig. 1.1 Schematic illustration of the way to use isotopic composition as a tracer to determine the origin.

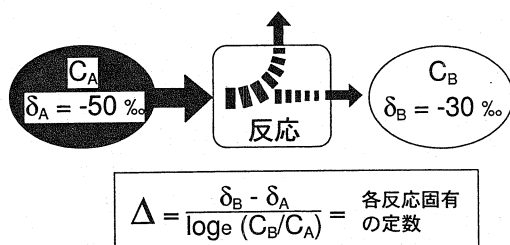


Fig. 1.2 Schematic illustration of the way to use isotopic composition as a tracer to determine the behavior.

また Fig. 1.2に示したように、起源における同位体比がわかっている元素（もしくはその元素を含む物質）について、その起源から（時間的に、もしくは空間的に）離れたある場所で同様に同位体比を測ったら有意に同位体比が異なっていた場合、途中で何らかの同位体比が変化する過程（同位体分別過程）を経たことが解ります。しかもその同位体分別の「程度」が解れば、途中でどんな反応が起きたのかを推定することも可能になります。つまり対象元素（もしくは対象元素を含む物質）が途中で経てきたプロセス（挙動）に関する情報を引き出すことが出来るわけです。なぜならこの同位体分別は不規則におこるわけではなく、固有の規則に従って化学反応の種類に応じた「程度」でおこるためです。より具体的に言うと、図1.2中に示したように濃度の対数と同位体比が直線関係を保つように濃度と同位体比の変化が起き、しかもこの直線の傾きが各化学反応に固有の値になるのです。ここでご紹介した同位体分別は、同位体分別を引き起こす化学反応における反応速度定数が各同位体毎に異なるために起こる現象で、この各同位体の反応速度定数の相対比が各反応においてそれぞれ一定である場合に、濃度の対数と同位体比が直線関係を示すのです（詳細は、酒井、松久、1996などを参照、またTsunogai *et al.*, 1999にも簡単な記述）。

一番目に例示した起源に関する情報の指標となる同位体は何も軽元素安定同位体だけではなく、むしろ反応性の乏しい希ガスやその質量数に対して同位体相互の質量数差が相対的に小さい重元素の同位体比を用いることの方が有用な場合も多いでしょう。一方、二番目に示した挙動に関する情報については軽元素同位体にて特徴的なもので、起源の考察を目的とする場合には邪魔な大きな同位体分別を逆手に取る方法です。

本論文は日本地球化学会奨励賞の受賞論文として、筆者が主に溶存メタンの炭素同位体比分析と解析を通じて行ってきた海底湧水系に関する研究をまとめたものです。話の流れはきわめて単純で、起源もしくは挙動の不明なメタンについて、その安定同位体比情報を利用して、起源もしくは挙動を明らかにしたというものです。さらにここで培った分析技術と解析手法を大気試料に応用して行った研究、例えば大気—海洋圏における非メタン炭化水素や一酸化炭素の挙動や起源を解析する研究の現況についてもご紹介して、大気科学・環境科学研究においても同位体測定が有用である旨強調してあります。

蛇足ながら念のため申し上げておくと、軽元素の安定同位体比の分析は、筆者が生まれるはるか以前から、既に50年以上に渡って行われてきたものです。それにも関わらずもし筆者の研究にこれまでの多くのものと異なる点があるとすれば、それは計測に用いている「量」（格段に少ない）と「時間」（格段に短い）です。これが可能になった背景には、近年起こった安定同位体測定技術に関する一種の革命が背景にあります。まず具体的な研究の中味について述べる前に、この新しい安定同位体測定技術、連続フロー型質量分析法（Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry: CF-IRMS）について簡単にご紹介しておきたいと思えます。

2. 連続フロー型質量分析法 (CF-IRMS)

連続フロー型質量分析計は90年代になって本格的に登場した気体質量分析計の一種で、これにより従来法では困難だった低濃度試料や多成分混合試料の同位体定量が可能になりました。私がまだ博士課程学生だった1994年に、GC/C/IRMS（またはirmGC/MS）と呼ばれているCF-IRMSの一種が所属していた研究室（東京大学理学部地殻化学実験施設）に入り、つき合いが始まりました。これは炭化水素類の炭素安定同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）を測定するために、それまで真空ライン等を用いて行っていた煩雑な前処理をキャリアーガスに乗せてオンラインで行った上で、キャリアーガスごとそのまま連続的に質量分析計に流し込んで同位体測定するという画期的なものでした。おかげで天然ガス中の各炭化水素についてそれぞれの $\delta^{13}\text{C}$ 値が従来法とほとんど遜色の無い精度で迅速・容易に測定出来るようになったのですが、私が惹かれたのは感度の高さでした。

連続フロー型質量分析法の最初の原型は、実は日本で生まれました。生体代謝有機物中の安定同位体トレーサーの簡易・迅速分析を目的として、ガスクロマトグラフ有機質量分析の第一人者だった佐々木慎一先生のグループ（元東北大学、当時宮城教育大学、後に豊橋科学技術大学）が中心となって第一製薬と共同で開発しました（Sano *et al.*, 1976）。化合物の相互分離を行うガスクロマトグラフと質量分析計（有機物用）を燃焼炉（論文では熱分解炉（pyrolyzer）となっているが実際は燃焼炉）を介して直結したものでした。これにより ^{13}C ラベルされた薬品を投与した人体等からの代謝物を、キャリアーガスに乗せてガスクロ

マトグラフで分離した後オンラインで二酸化炭素に変換し、そのまま連続的に質量分析計に導入して質量数44（ $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ）と質量数45（主に $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ）の出力を同時モニタリングして、含まれる各分子の炭素同位体比を計測しました。それまで分子毎の同位体比を知るためには、①各分子を天然試料から単離する（通常は沸点差を利用して真空ライン中で分離するか分取ガスクロマトグラフで分離）、②各分子中の測定対象元素を同位体比測定可能な気体分子に変える（炭素なら CO_2 、酸素なら CO_2 または O_2 、水素なら H_2 、窒素なら N_2 、硫黄なら SO_2 または SF_6 ）、③測定可能気体分子を精製し旧来型の同位体比測定用の気体質量分析計（以下 Dual Inlet 型と呼ぶ）に拡散により導入し測定する、という一連の煩雑な操作が必要でした。しかし新しい分析法では、ガスクロマトグラフと質量分析計を燃焼炉を介して直結させ、ヘリウムのキャリアーガスに乗せることで連続処理できるようにして、簡易・迅速に分析することが可能になりました。質量分析のそれまでの常識では対象物質を測定前に純物質に精製して導入するのが鉄則でしたが、イオン化ポテンシャルの極めて高いヘリウムを使い、さらに試料と同じ条件で同位体比既知の二酸化炭素も測定してこれを基準にすることでこの問題は解決されました。

この技術は直ぐに米国インディアナ大学の Hayes（現ウッズホール海洋研究所）のグループによって天然存在度レベルの有機物試料の炭素・窒素同位体分析に応用されることになりました（Matthews and Hayes, 1978）。90年代には差動排気のついた市販の専用質量分析計が登場して高精度化・高感度化が進む一方、対象化合物は有機化合物の炭素・窒素同位体にとどまらず、二酸化炭素の炭素・酸素、メタンの炭素・水素、亜酸化窒素の窒素・酸素、一酸化炭素の炭素・酸素、岩石鉱物試料の酸素など幅広く応用されることとなります。これらに関しては既に多数の総説がいろいろな側面から書かれているので、分析や応用の詳細、実際の感度等に関しては他の総説を参照して下さい（Brand, 1996; Brenna *et al.*, 1997; 奈良岡ほか, 1997）。

3. 冷湧水の起源と冷湧水中のメタンの起源

冷湧水とは、潜水調査船が海洋研究に広く利用されるようになった1980年代中頃から大陸縁辺域の深海底で相次いで発見されるようになった海底湧水系のことです。同じ海底湧水系でも海底熱水系（海底下のマグ

マの加熱によって海洋地殻内で海水循環が起こる現象)のように、明らかに湧水の温度が高いわけではなく、そもそも湧出が目視によって確認出来るほど盛んでは無いことからこのような名前が付いています。目視出来ないのにどうやってその存在を知るのか? 海底面における変色域やあるいはシロウリガイと呼ばれる特殊な大型二枚貝の高密度群集の存在で、初めてその海底に湧水が存在することが「推定」出来るのです。Fig. 2 に示したように、日本の近海の海底には数多くの冷湧水系が既に発見されています。

海水と比較すると、冷湧水にはいくつか特徴があります。日本近海のものに限ると、①メタンに富む、②塩濃度が低いことがある、③温度が高いことがある、といったものです。しかしその湧水の起源や、そもそもどうしてそこに湧水が存在するかといった点は全く解っていません。これまで冷湧水の「正体」として、①プレート運動により圧縮された堆積物中の間隙水の湧出 (Kulm *et al.*, 1986 など)、②堆積物中に胚胎されたガスハイドレートやその他何らかの炭化水素鉱床の漏出 (Kennicutt II *et al.*, 1985; Suess *et al.*, 1999 など)

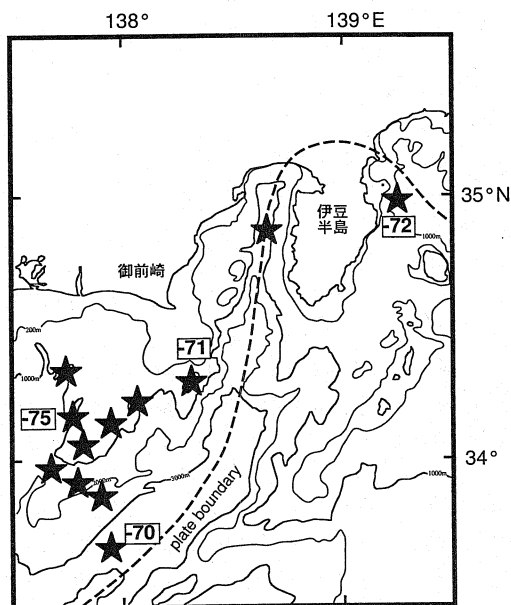


Fig. 2 Map showing the locations of seafloor cold seep area in and around off Tokai area (modified after Tokuyama *et al.*, 1999) and the $\delta^{13}\text{C}$ compositions of methane dissolved in bottom seawater sampled just above each cold seep area.

ど)、③陸上地下水の湧出 (Paull *et al.*, 1984; Tsunogai *et al.*, 1996 など)、④湧出速度の弱い熱水 (Fujioka *et al.*, 1989)、といったものが候補に挙げられ検討されました。しかし次々見つかる冷湧水系について、すべてをどれかが統一的に説明出来るのか、それともケースバイケースなのか、また本当にすべての海底の高密度生物群集や変色域に湧水が存在するのかそれとも湧水は必ずしも存在しない場合があるのか、湧水が存在するとして常に湧出しているのかそれとも間欠的なのか、そもそも湧水と海底変色との関係や湧水と生物群集の関係は何かなど、実は全くと言ってよいほど何も解っていませんでした。

当初の私の研究テーマは、南海トラフなど日本近海の深海底に存在するこの冷湧水の起源を、ヘリウムの同位体比 (通常の ^4He の他に ^3He が100万分の1前後存在する) を指標に用いて明らかにするというものでした。ヘリウムは非常に安定で化学過程ではその比が変化しないと考えられる上、地殻・大気・マントルで全く異なる同位体比を示すので、湧水の起源の考察に最適と考えたのです。私は石橋純一郎博士 (当時東京大学、現在九州大学) の指導の元、「しんかい2000」や「しんかい6500」を利用して、冷湧水域で海底直上水をサンプリングし、中に含まれるヘリウムの同位体比をせせせと分析しました。しかし結果はさっぱりでした。測っても測っても海水と同じ濃度、同じヘリウム同位体比しか得られなかったのです。博士過程も半ばを過ぎると焦りが出てきます。

そこで着目したのが冷湧水中のメタンの起源でした。先にも述べたようにヘリウムと違ってメタンは冷湧水における濃度異常が大きく、湧出域周辺の海水に通常の100倍以上の濃度のメタンを湧出の痕跡として残します。これが日本近海の冷湧水系について普遍的に見出される殆ど唯一の化学的な特徴でした。まずこのメタンの起源を明らかにすることで湧水の起源に迫ろうと考えた訳です。

Fig. 3 は湧水がしばしば観測される南海トラフの海底堆積物中におけるメタンの炭素同位体比の鉛直分布を示したものです。浅層ではメタンの炭素同位体比は低く ($\delta^{13}\text{C} = -60 \sim -70\text{‰PDB}$)、深くなるほど次第に高くなっていく ($\delta^{13}\text{C} = -45\text{‰PDB}$) 傾向が見られます (Berner and Faber, 1993)。これは浅層では微生物 (メタン生成細菌) によって作られた ^{13}C の少ないメタンが卓越するものの、深層では地熱温度上昇によって有機物が熱で分解して生成した ^{13}C に富ん

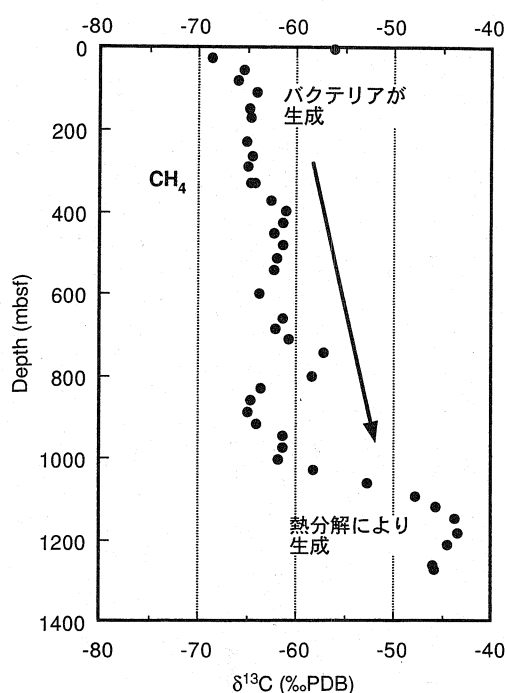


Fig. 3 Vertical distribution of $\delta^{13}\text{C}$ methane in sediments below seafloor at Nankai Trough (ODP Leg 131, Site 808) (modified after Berner and Faber, 1993).

だメタンの比率が高くなるためであると解釈されています。冷湧水中のメタンがもし熱分解起源であれば、それは堆積層深部から由来したことになり湧水の起源と密接に関係している可能性が高くなります。一方微生物起源であれば、メタンは堆積物層を上昇する冷湧水に巻き込まれているだけで、湧水の起源とは別に議論する必要が出てきます。これを区別するのにメタンの炭素同位体比を使おうと考えました。

修士論文において海底熱水を研究した時に、炭素同位体比が熱水溶存メタンの起源考察の強力な指標となった経験があったのもこの発想のもう一つの理由です (Tsunogai *et al.*, 1994)。ただしこの時は、①熱水 (メタン濃度が $100\ \mu\text{mol/L}$ 程度) を $500\ \text{mL}$ 程度サンプリングし、この中のガス成分を船上の実験室に設置した真空ラインの中で抽出する、②真空容器にガス成分を分取して持ち帰る、③研究室の実験室で真空ラインに導入し二酸化炭素を他の成分を完全に除いた上で 600 度に加熱した一酸化銅を通してメタンを二酸化炭素に変える、④さらに水を除去する、⑤質量分析計

(Dual Inlet型)に導入して炭素同位体比を測定する、というものでした。しかし冷湧水 (冷湧水域の海底直上水)の方はメタンに富んでいるといっても濃度は $100\ \text{nmol/L}$ 程度です (例えば, Gamo *et al.*, 1992)。一方 $\delta^{13}\text{C}$ を測定するためには、先に述べた方法では数マイクロモル程度のメタンが必要でした。潜水調査船で採取出来る海水の量はせいぜい $3\sim 4\ \text{L}$ 程度が限界でしたし、すべてをメタンの同位体比測定のためだけに使えるはずもありませんでしたので従来の方法で測定するのは無理な相談でした。そこで感度の高いCF-IRMSを利用しようと考えたのです。

早速前処理ラインを製作・接続して高感度同位体分析法の開発を始めました。開発は一筋縄ではいかなかったのですが、それでも最後はそれなりの感度と精度で分析が可能となり、冷湧水域の直上海水試料 $120\ \text{mL}$ で分析に成功しました。結果は $\delta^{13}\text{C} = -60\sim -80\%$ で、メタンは浅層の微生物起源として一件着着しました (とっていました) (Tsunogai *et al.*, 1996ほか) (Fig. 2参照)。結果的にこの結論は間違っていないのですが、同位体比の意味する所はそれほど単純ではありませんでした。その顛末は5章で触れることにしますが、その前にそれが「単純でない」ことに気づいた十和田湖の事例を先にご紹介します。

4. 十和田湖におけるメタンの起源と挙動

苦勞して分析手法を確立すると、当初の目的以外のいろいろな試料を測定してみたくになります。このような発想は化学出身でない方には理解しづらいかもかもしれませんが、室内実験だけの検証では自分の開発した分析法にまだ完全な自信が持てず、様々なフィールド試料の測定を通してさらに検証したいとの気持ちが根底にあるからだと思います。また「初めて」というデータには何か新しい発見があるのでは? という、山師的な魂胆も根底にあります。さらにちょうど温暖化に関するメタンの挙動が非常に脚光を浴びていた時期なので、陸水を手がけることで何らかの形でこれに関与していきたいとの気持ちもあったかもしれません。とまれ冷湧水の問題が解決したと思っていた私は青森県と秋田県の県境にある十和田湖の溶存メタンの起源を同位体を用いて調査することにしました。

この湖では国立環境研究所を中心としたグループによって既に複数回溶存メタンの鉛直分布が計測され、溶存メタンは表層 $20\ \text{m}$ 付近と中層 $150\ \text{m}$ 付近の二つの深さにそれぞれ極大を示す鉛直分布を示すことが知

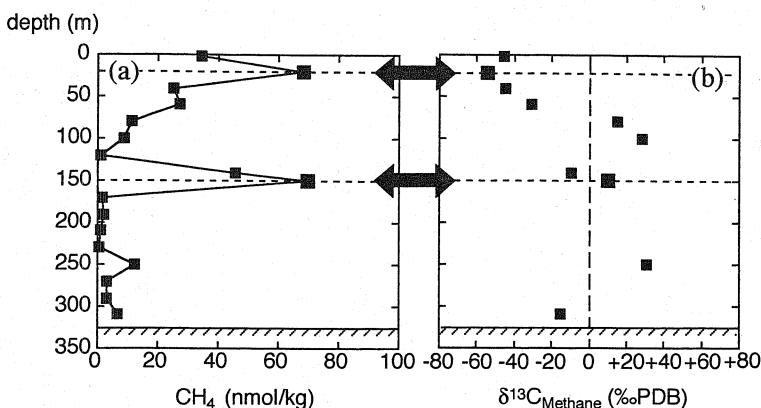
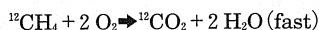


Fig. 4.1 Vertical distribution of concentration (a) and isotopic composition (b) of methane at Lake Towada (modified after Nishimura *et al.*, 1999).

られていました (野尻ほか私信; Fig. 4.1(a)参照)。他の証拠も合わせて考察すると、表層の極大は他の湖でも普通に見られる微生物起源メタンであり、中層の極大は湖内に存在すると予想される温泉から放出された熱分解起源メタンではないかと考えられていました。この仮説を $\delta^{13}\text{C}$ を用いて検証してみようと考えた訳です。

しかし計測して意外な結果が出てきました。表層の極大については予想通り微生物起源を示唆する同位体比を示したのですが ($\delta^{13}\text{C} = -55\text{‰PDB}$)、中層の極大は予想外の同位体比 ($\delta^{13}\text{C} = +11\text{‰PDB}$) で、これは温泉にはもちろん、他でも普通はみられないとんでもなく ^{13}C に富んだ値でした (Fig. 4.1(b); Nishimura *et al.*, 1999)。

検討した結果、これは湖水水塊中のメタン酸化バクテリアの影響と結論されました。温泉の湧出口にはメタン酸化バクテリアが大量に繁殖して片端から湖水中に放出された温泉水中のメタンを酸化分解しており、しかもこのとき軽い ^{12}C を優先的に食べていたという訳です (Fig. 4.2)。つまり以下の反応が進行する際に、 ^{12}C が優先的に消費され、残ったメタンは逆に ^{13}C に富んでいたのです。



我々が湧出からしばし経過した温泉水を湖面に汲み上げた時には大部分の CH_4 は食い尽くされた後であり、 $\delta^{13}\text{C}$ 値も生成した時と全く別物に変わっていたのです。「メタンの炭素同位体=起源の情報」という

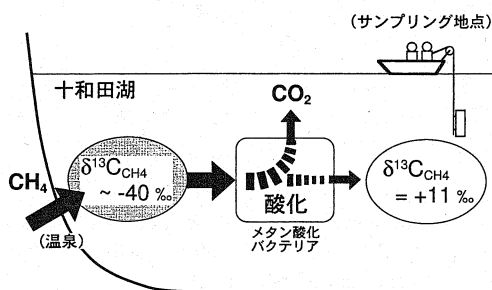


Fig. 4.2 A schematic diagram showing the processes of methane emission and consumption within the Lake Towada.

当初掲げた暗黙の前提はここ十和田湖では成り立たなかったのです。しかし逆にメタン酸化バクテリアの活動とこれによるメタン消費という、湖水中におけるメタンの挙動に関する情報がメタンの同位体比から得られることに気づかせてくれたのです。

5. 冷湧水域直下におけるメタンの挙動

メタンの同位体比が指標として安定でないとなると当初出した冷湧水直上水のメタンのデータの解釈も不安になってきました。海底の直上でこそ $-60 \sim -80\text{‰PDB}$ という値でしたが、海底下では違う値かもしれません。そこで冷湧水域で堆積物を掘り返して中の水を抽出して測定してみました。案の定海底直下数10 cm ほどの範囲で値が大きく変化していて、元は -100‰PDB 近いもの (Fig. 5 中に「end-member」とし

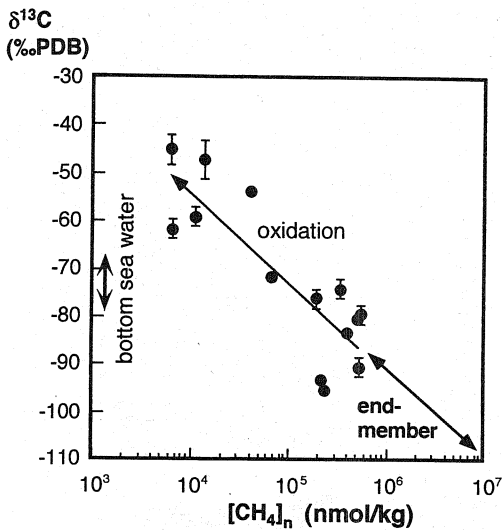
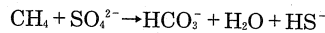


Fig. 5 Concentration vs. $\delta^{13}\text{C}$ plot for the methane dissolved in pore fluids sampled just below Ryuyo Canyon cold seep area, together with $\delta^{13}\text{C}$ composition of bottom sea water sampled just above the cold seep area (modified after Tsunogai *et al.*, in press). Apparent methane concentration reduction due to dilution with seawater is corrected for by using the $[\text{CH}_4]_n$ value instead of the actually measured CH_4 concentration.

で示す)が、同位体分別が進行して表面に近づくほど ^{13}C に富んでくることになりました (Fig. 5)。先に得られた直上水の $-60\sim-80\%$ PDBという直上水中の値 (Fig. 5中に「bottom sea water」として範囲示す)は、これらの同位体分別が様々な程度に起こっている冷湧水メタンの加重平均値だったのです。

ではこの同位体を変化させる過程はどのようなものでしょうか。他の成分を計測すると堆積物中には酸素は無かったのですが、海水由来と思われる硫酸イオン (SO_4^{2-})とこれから生成したと思われる硫化水素 (H_2S)が検出されました。つまり下から湧き上がってくる湧水中のメタン (CH_4)と、上からしみ込んだ海水中の硫酸イオン (SO_4^{2-})を利用して、ここでも微生物によるメタンの酸化 (但し酸素の無い還元環境下における酸化)、つまり以下のような反応が活発に進行していることで説明出来ます (Tsunogai *et al.*, 2002)。



この反応は冷湧水域の典型的な指標となっているシロウリガイがエネルギー源としているはずである硫化水素の起源を説明するために提案されていた反応でしたが (Kulm *et al.*, 1986), これをメタンの同位体比を中心としたデータから証明することが出来たのです。つまり冷湧水域ではメタンに富んだ還元的な湧水が海底の深い所から流れてきています。この湧水は海底に湧出する直前で表面からしみ込んだ酸化的な海水と混ざります。酸素はごく表層で冷湧水中の還元性物質と反応して無くなりますがそれ以下の深度で硫酸還元バクテリアがメタンと硫酸イオンを用いて硫化水素を生成し、これが冷湧水域に高密度に存在するシロウリガイを涵養するエネルギー源となっていたのです。当初のねらいだった湧水の起源は相変わらず解らずじまいでしたが、代わりにメタンの炭素同位体比でメタンが反応に関与しているかどうかを判別することが出来ることになりました。「メタンの炭素同位体 (の分布) = メタンの挙動の情報」として利用出来ることになったのです。

6. 熱水プルーム・冷湧水プルームにおけるメタンの挙動

こうなると様々な環境下のメタンの挙動を調べてみたくになります。次にメタンに富んだ海底湧水によって海水中に形成されたメタンの極大層 (プルーム) 中でメタンはどのような挙動を示すのか、冷湧水と熱水の場合でそれぞれ検証してみました。

海底から海水中にメタンに富んだ湧水が定常的に放出されているとすると、湧水近傍の海水中にはメタンの極大層が形成されますが、湧水地点から離れるとメタン濃度の低い海水による希釈の進行と酸化による分解の進行の二つの効果でその濃度を減少させていき、最後は周辺の海水と同じ濃度・同位体比になります。もしメタンの濃度の情報しか得られない時には、濃度の減少の理由、つまり希釈が主なのか、それとも酸化が主なのか、を決めることは出来ません。しかし湧出しているメタンの濃度と同位体比は常に一定であると仮定出来るなら、同位体比を用いると以下の論理で容易に区別出来ます。

もし酸化は無視できる (つまり湧水と海水の単純な混合である) 場合は、メタンプルームの中における濃度と同位体比の関係は、濃度の逆数を横軸にとり同位

体比を縦軸にとってプロットすると、湧水と海水の点の間を単純に結んだ直線関係を示すはずですが（この理由は同位体に関する教科書を参照）。一方、この過程で希釈だけでなく酸化も同時に起きている場合には直線とはならず、酸化の際の同位体効果で $\delta^{13}\text{C}$ が多くなるため、濃度の逆数を横軸に同位体比を縦軸にとってプロットすると、湧水と海水の間を単純に結んだ直線よりも上にプロットされるはずですが。

Fig. 6 は駿河湾で観測された二種類の冷湧水ブルームについて、また Fig. 7 は伊豆・小笠原弧上の明神海丘という海底カルデラで観測された一種類の熱水ブルームについて、その濃度の逆数と同位体比を両軸にとってプロットしたものです。分析時期が異なるため分析精度が少し異なるのですが、冷湧水の二種類のブルーム中ではいずれも単純な直線関係を示し、酸化の影響は無視できることがわかりました (Fig. 6 (b); Tsunogai *et al.*, 1998)。しかし熱水ブルームでは濃度が高くなる（湧水に近づく）ほどデータが直線から外れているのがわかります (Fig. 7 (b))。いずれのデータも噴出口の値と海水の値を結んだ線より $\delta^{13}\text{C}$ 値が大きい方向にずれており、希釈以外に酸化が有意に進行していることがわかりました (Tsunogai *et al.*, 2000b)。さらにこのブルーム中のメタン濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の分布を利用すると、熱水の熱や物質のフラックス、さらにメタンの寿命まで算出出来るというおまけまでついてきたので、以下にこの算出方法について（ちょっと複雑ですが）もう少し詳しくご紹介いたします。

明神海丘海底カルデラにおける熱水ブルームは Fig. 8 (a) に示したようなプロセスで形成されていることがメタンの分布などからわかりました。ここではカルデラ壁の基部（水深1,350 m 付近）からメタンに富んだ熱水がカルデラ内に放出されており、この熱水は水深1,300 m 付近まで上昇する間に水平に広がり、水平方向には迅速に均一に混ざります。そして海水による希釈と酸化分解の二つの効果で濃度を減少させながらカルデラ内をうず拡散で上昇していきます。各深度におけるメタンの同位体比から海水中のメタンの寄与の効果を補正すると、カルデラ内の上部ほど炭素同位体比の大きくなった熱水由来メタンが見られることがわかりました。Fig. 7 (b) で各データと海水とを結んだ線の延長線と y 軸との交点がほぼそれに相当し、濃度の小さい上部のものほど y 軸との交点の同位体比が大きくなっていることがわかります。これは

十和田湖で見たのと同じ現象で、酸化分解における同位体分別の結果です。一方このカルデラ内におけるメタンの上昇過程は単純な渦拡散過程なので、適当な渦拡散係数を用いることで各深度における熱水起源メタンの通過量も見積もることが出来ます。このカルデラ内の各深度における熱水起源メタンの通過量も当然酸化の進行に従って上部にいくほど（深度が浅くなるほ

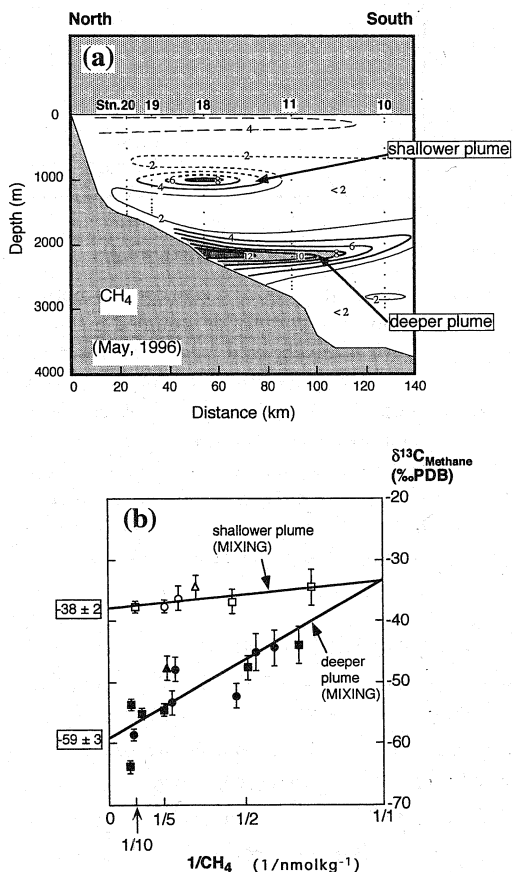


Fig. 6 Sectional contour map of methane concentration along the central axis of Suruga Trough (a) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ vs. $1/(\text{CH}_4 \text{ concentration})$ plot for water samples collected from the shallower plume (open marks) and the deeper plume (solid marks) (b) (modified after Tsunogai *et al.*, 1998). The horizontal axis in (a) shows the relative distance from the northern coast and the dashed contour lines in the figure for depths less than 1,000 m are partly speculative for lack of sufficient data.

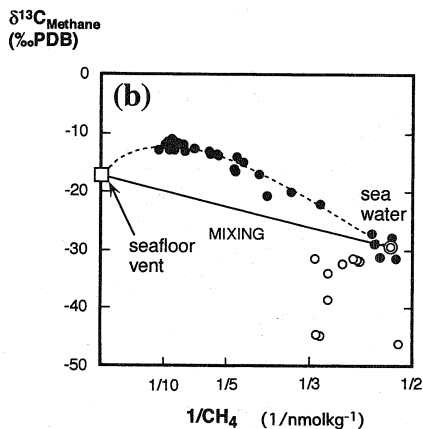
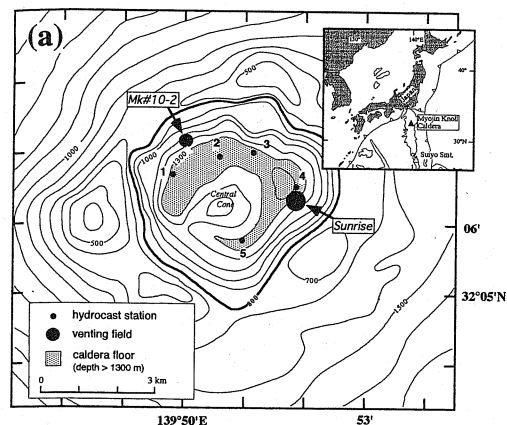


Fig. 7 Location and bottom topography of the Myojin Knoll Caldera, together with the sampling stations of hydrocasts (Nos. 1-5) and the locations of hydrothermal fields within the caldera (a), and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ vs. $1/\text{CH}_4$ concentration for the effluent plume water samples (open circle for depth < 800 m, and closed circle for depth > 800 m) (b). Bold lines in the topography (a) indicate an inner 800 m depth contour, which almost corresponds to the deepest rim of the caldera. The open square in (b) indicates the estimated pure hydrothermal fluids and the solid line in the figure indicates a hypothetical mixing line between the pure hydrothermal fluid end-member and the background sea water around the depth of 800 m.

ど) 減少していきます。こうして各深度における熱水起源メタンの同位体比と通過量 (各深度におけるメタンのフラックス) の間には酸化による同位体分別を介在した関係が成立するはずで、これは Fig. 1.2 に示した、メタン量の対数と同位体比の間に成立する直線関係と同じになるはずで、実際この法則に則った明瞭な関係があることを確認しました (Fig. 8 (b))。カルデラ内に噴出している熱水の端成分組成については、別に深海潜水調査船を用いて試料を採取して求めるこ

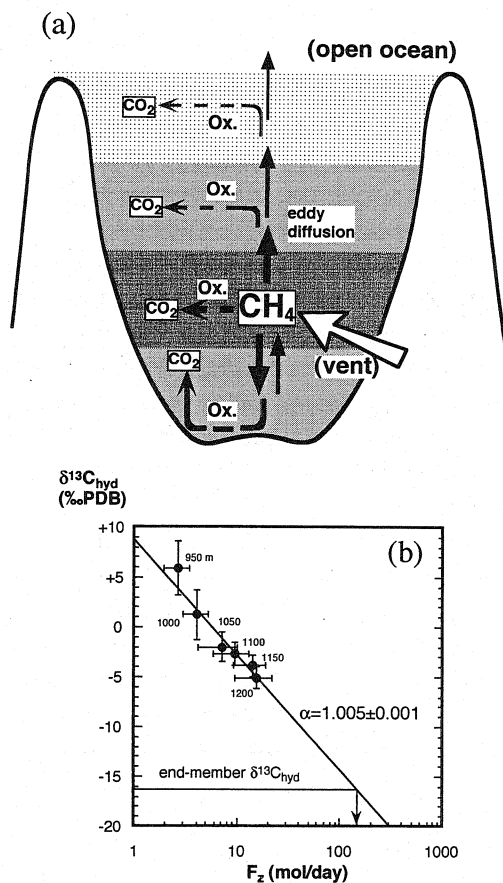


Fig. 8 A schematic diagram showing the processes of diffusion and oxidation of methane within the Myojin Knoll Caldera (a) and a plot between vertical diffusive methane flux (F_z) and stable carbon isotopic composition of vent-derived methane ($\delta^{13}\text{C}_{\text{hyd}}$) at each depth in the caldera (b) (Tsunogai *et al.*, 2000b).

とが出来るので、定常状態を仮定することで熱水起源メタンの同位体比と通過量（各深度におけるメタンのフラックス）の関係を熱水の端成分側に延長することで、カルデラ内に噴出している全ての熱水からのメタンの総フラックスは一日150 mol (2.4 kg) であることがわかりました (Fig. 8 (b))。さらにこれを元に、熱水の総放出量は一日5,000トン、総放熱量は80 MW、カルデラ内でのメタンの平均寿命は約140日、カルデラ内で98%が酸化されて外洋に漏れだしているのは2%程度と芋づる式に計算されました。

7. 大気中でのエタンの挙動

この間に私は学位を取得したのですが、名古屋大学にポスドクとして移ったのを機に大気化学に手を広げてみました。まず大気中の CH_4 、次に微量炭化水素類 ($\text{C}_2\text{-C}_3$ アルカン・ $\text{C}_2\text{-C}_3$ アルケン・アセチレン) の $\delta^{13}\text{C}$ 測定法の開発と分析を行ってみました。

大気中には ppt~ppb レベルの非メタン炭化水素類 (NMHCs) や CH_3Cl が存在しており、大気における様々な光化学反応過程で重要な役割を担っていると考えられています。しかし濃度が低いため起源や挙動については未解明の部分が多い成分でもありました。そこでその炭素同位体比を計測することでその起源や挙動の解析が可能になるのではないかと考えたわけです。

分析の結果、大気中の NMHCs や CH_3Cl はこれらが石油など有機物の熱分解によって生成した時の $\delta^{13}\text{C}$ 分布に非常に酷似した値を示すことを見つけました。しかしより詳細に結果を解析するとエタンの炭素同位体比にばらつきがあり、発生源と思われる都市周辺の濃度の高い場所では ^{13}C が少なく ($\delta^{13}\text{C} = -27\text{‰PDB}$)、洋上を都市から離れ濃度が減少するとこれにつれて ^{13}C が多くなっていく ($\delta^{13}\text{C} = -22\text{‰PDB}$) ことを見つけました (Fig. 9 (b))。考察の結果、これは大気中に微量に存在する OH ラジカルとの反応の際の同位体効果が原因で、この反応でエタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値が変化しているためと結論されました (Tsunogai *et al.*, 1999)。大気中では他に微量 Cl 原子との反応によってもエタンが消滅する可能性が指摘されていたのですが (Fig. 9 (a))、この影響は小さいことも同時に明らかになりました。詳細は現在も検討が続いていますが (Saito *et al.*, 2002)、同位体比が大気中での化学反応過程の挙動解析の指標になることを見つけたのは間違いありません。これをきっかけに大気内における

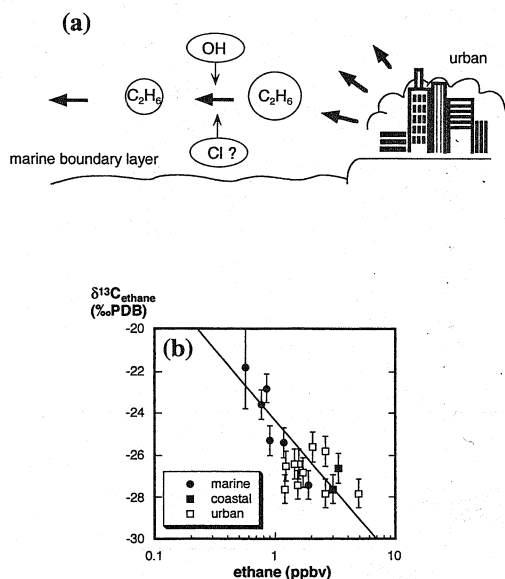


Fig. 9 A schematic diagram showing the processes of emission and oxidation of ethane in the atmosphere (a) and mixing ratio vs. $\delta^{13}\text{C}$ plot for ethane in samples (b) (Tsunogai *et al.*, 1999). The line represents the least square fit for maritime and coastal atmospheric data.

化学反応過程にもさらに興味が広がり、大気中での反応性が高く、化学過程に重要な役割を果たす成分の同位体分析、例えば一酸化炭素 (CO) の $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{18}\text{O}$ 分析にも手を広げました。

Fig. 10は人工池の中における一酸化炭素の濃度と炭素および酸素の同位体比の日周変動を描いたものです (Tsunogai *et al.*, 2000a)。海水や湖水の表面で溶存一酸化炭素は、日中は溶存有機物の光分解反応による生成、また夜は微生物による分解で濃度が大きく日周変化することが知られていますが、本研究によって同位体比もこれを鋭敏に反映して炭素・酸素ともに大きく同位体比が変化していることがわかりました。つまり、昼間は炭素・酸素とも軽い同位体比を持ったものが生成し、夜間の分解時にはメタン同様軽い同位体を持つものが優先的に分解されて、残ったものは重い同位体比に富んでいるのです。今後様々な環境における一酸化炭素の挙動を議論する上で、同位体比指標がここでもやはり、起源と分解のプロセスの解析に有用であることを示唆するデータであると考えております。

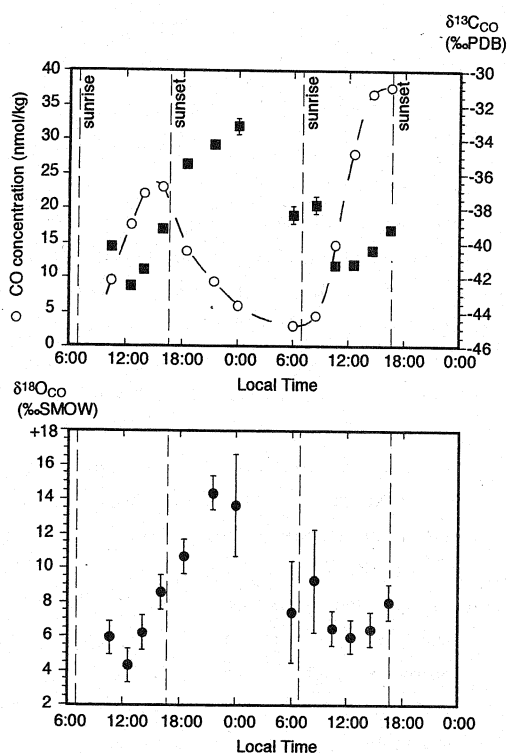


Fig. 10 Temporal variation of CO concentration (open circle), $\delta^{13}C_{CO}$ (solid square), and $\delta^{18}O_{CO}$ (solid circle) in an artificial lake within the campus of Tokyo Institute of Technology.

8. おわりに

筆者が初めてメタンの炭素同位体の分析をしたのは、本文中でも触れたように、従来法で熱水中に含まれるメタンの炭素同位体分析をした時でした。当時山形大学の酒井均先生と大学院生だった金山晋司君（現理化学研究所）の指導のもと、山形大学理学部地球環境学科の実験室の真空ラインで、試料を精製・燃焼・脱水した上で Dual Inlet の質量分析計で分析したものです。VG 製の古い質量分析計のドットプリンターがマグマ起源のメタンを示唆する非常に ^{13}C に富んだ同位体比を打ち出してきたのを見たときの興奮は今でも鮮明に覚えています。それから10年、その山形大学で開かれた地球化学会でメタンの炭素同位体を中心とした仕事が評価を受けることになり、当時の感動を懐かしく思い出しました。

「高感度で分析が可能になった」と書くと、ともすれば地球科学的にインパクトの小さいレベルまで（極論を言えば枝葉末節にまで）、同位体測定可能になったという印象を与えがちです。しかし本論文で強調したいのは、分解されてわずかになってしまったレベルでも測定可能になったおかげで、その分解過程に関する情報が得られるようになったという点です。また分析が高感度であるのに加えて、迅速・平易になったおかげで、あらゆるニーズに瞬時に対応出来るようになり、同位体の応用範囲がこれまでより爆発的に増えるという効果も上げつつあります。同位体の用途は物質の起源と年代測定が中心だったように感じますが、今後はこの挙動の議論が幅広い濃度レベルに渡る軽元素安定同位体データによって可能になってくものと期待しています。東大で学位を取得後、名古屋大・東工大での同様の質量分析を中心とした研究を経て北海道大学に移った現在では、ここに挙げた CH_4 ・ $NMHCs$ ・ CH_2Cl ・ CO に加えて CO_2 や N_2 、 N_2O についても CF-IRMS による高感度分析が可能になりました。また測定感度も上がって $\delta^{13}C$ ・ $\delta^{18}O$ ・ $\delta^{15}N$ に関しては1ナノモル未満のレベルでの測定が可能になっています。今後は $\Delta^{17}O$ や各種揮発性有機物の測定にも節操無く手を広げようと計画しています。

炭素・酸素・水素・窒素・硫黄の循環は、この論説で記した海底や大気の化学過程はもちろん、その他の海洋、古環境、資源、宇宙などの他の地球科学分野、さらに地殻内微生物、生命の起源、深海掘削、マントルダイナミクスなど今後盛んになっていくであろう地球科学の新分野でも永遠に議論の中心を担う重要な元素であることには異論は無いと思います。その際に同位体という武器を携えた地球化学者が、今までの（不本意な）地位を脱却して地球科学の中心的な位置を占めることは夢ではないと信じています。

謝辞

過去を振り返る文章を書くとき、多くの方にお世話になり、またご迷惑をおかけしてきたことに気づかされます。学生時代の指導教官だった脇田宏様、実験手法を始め多くご指導いただいた石橋純一郎様、蒲生俊敬様、酒井均様、吉田尚弘様、そのほか東大理学部地殻化学実験施設、東大海洋研究所無機化学部門、旧名古屋大学大気水圏科学研究所、東工大院総合理工学研究科環境理工学創造専攻の関係者の皆様、これに懲りず、今後とも宜しく申し上げます。また私のこ

れまでの研究環境で特筆すべき点は後輩に恵まれた点では無いかと思えます。一緒に議論し、実験を進めてくれた、西村理恵子さん、中川書子さん、斉藤拓也君、栗田直幸君、松永権介君、蜂須洋輔君、山崎光浩君、北大院理地惑専攻地球化学グループ所属の学生の皆さんには特に感謝しております。さらに本研究の試料採取にあたっては、多くの方々、特に海洋科学技術センター「なつしま・しんかい2000」「よこすか・しんかい6500」、東大海洋研「淡青丸」「白鳳丸」の乗組員、関係者、乗船研究者の皆様には大変お世話になりました。査読者の佐野有司様（東大海洋研）と山中寿朗様（九州大学）には拙文に有益なコメントをいただきました。有り難うございました。

この研究の費用の一部には振興調整費「アーキアンパーク計画」を用いております。

引用文献

- Berner, U. and Faber, E. (1993) Light hydrocarbons in sediments of the Nankai accretionary prism (Leg 131, Site 808). In *Proc. ODP, Sci. Results*, Vol. 131, pp. 185-195. Ocean Drilling Program.
- Brand, W. A. (1996) High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **31**, 225-235.
- Brenna, J. T., Corso, T. N., Tobias, H. J. and Caimi, R. J. (1997) High-Precision Continuous-Flow Isotope Ratio Mass-Spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* **16**, 227-258.
- Fujioka, K., Kinoshita, M., Soh, W., Tsukawaki, S., Ashi, J., Akimoto, K. and Watanabe, M. (1989) Geology of Sagami Bay and its Environs - Reports on the Results of KT 88-1 Cruise-. *Bull. Earthq. Res. Inst.* **64**, 391-431.
- Gamo, T., Sakai, H., Ishibashi, J., Shitashima, K. and Boulégué J. (1992) Methane, ethane and total inorganic carbon in fluid samples taken during the 1989 Kaiko-Nankai project. *Earth Planet. Sci. Lett.* **109**, 383-390.
- Kennicutt, II M. C., Brooks, J. M., Bidigare, R. R., Fay, R. R., Wade, T. L. and McDonald, T. J. (1985) Vent-type taxa in a hydrocarbon seep region on the Louisiana slope. *Nature* **317**, 351-353.
- Kulm, L. D., Suess, E., Moore, J. C., Carson, B., Lewis, B. T., Ritger, S. D., Kadko, D. C., Thornburg, T. M., Embley, R. W., Rugh, W. D., Massoth, G. J., Langseth, M. G., Cochrane, G. R. and Scamman, R. L. (1986) Oregon subduction zone: venting, fauna, and carbonates. *Science* **231**, 561-566.
- Matthews, D. E. and Hayes, J. M. (1978) Isotope-ratio-monitoring gas chromatography mass spectrometry. *Anal. Chem.* **50**, 1465-1473.
- 奈良岡浩, 山田桂太, 松本公平, 石渡良志 (1997) ガスクロマトグラフ燃焼質量分析計を用いた有機分子レベルの軽元素同位体比測定と地球化学への応用. *地球化学*, **31**, 193-210.
- Nishimura, R., Tsunogai, U., Ishibashi, J., Wakita H. and Nojiri, Y. (1999) Origin of ^{13}C -enriched methane in a crater Lake Towada, Japan. *Geochem. J.* **33**, 273-283.
- Paull, C. K., Hecker, B., Commeau, R., Freeman-Lynde, R. P., Neumann, C., Corso, W. P., Golubic, S., Hook, J. E., Sikes, E. and Curray, J. (1984) Biological Communities at the Florida Escarpment Resemble Hydrothermal Vent Taxa. *Science* **226**, 965-967.
- Saito, T., Tsunogai, U., Kawamura, K., Nakatsuka, T. and Yoshida, N. (2002) Stable carbon isotopic compositions of light hydrocarbons over the western North Pacific and implication for their photochemical ages, *J. Geophys. Res.*, in press.
- 酒井均, 松久幸敬 (1996) 安定同位体地球化学. 東京大学出版, 403 pp.
- Sano, M., Yotsui, Y., Abe, H. and Sasaki, S. (1976) A new technique for the detection of metabolites labelled by the isotope ^{13}C using mass fragmentation. *Biomed. Mass Spectrom.* **3**, 1-3.
- Suess, E., Torres, M. E., Bohrmann, G., Collier, R. W., Greinert, J., Linke, P., Rehder, G., Trehu, A., Wallmann, K., Winckler, G. and Züléger, E. (1999) Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin. *Earth Planet. Sci. Lett.* **170**, 1-15.
- Tokuyama, H., Ashi, J., Kuramoto, S., Soh, W. and Ikeda, Y. (1999) Active fault off Tokai. Univer-

- sity of Tokyo Press, 178 pp.
- Tsunogai, U., Ishibashi, J., Wakita, H., Gamo, T., Watanabe, K., Kajimura, T., Kanayama, S. and Sakai, H. (1994) Peculiar features of Suiyo Seamount hydrothermal fluids, Izu-Bonin Arc: Differences from subaerial volcanism. *Earth Planet. Sci. Lett.* **126**, 289-301.
- Tsunogai, U., Ishibashi, J., Wakita, H., Gamo, T., Masuzawa, T., Nakatsuka, T., Nojiri, Y. and Nakamura, T. (1996) Fresh water seepage and pore water recycling on theseafloor: Sagami Trough Subduction Zone, Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.* **138**, 157-168.
- Tsunogai, U., Ishibashi, J., Wakita, H. and Gamo, T. (1998) Methane-rich plumes in Suruga Trough (Japan) and their carbon isotopic characterization. *Earth Planet. Sci. Lett.* **160**, 97-105.
- Tsunogai, U., Yoshida, N. and Gamo, T. (1999) Carbon isotopic compositions of C₂-C₅ hydrocarbons and methyl chloride in urban, coastal and marine time atmospherover western-North Pacific. *J. Geophys. Res.* **104**, 16,033-16,039.
- Tsunogai, U., Nakagawa, F., Hachisu, Y. and Yoshida, N. (2000a) Stable carbon and oxygen isotopic analysis of carbon monoxide in natural waters. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14**, 1507-1512.
- Tsunogai, U., Yoshida, N., Ishibashi, J. and Gamo, T. (2000b) Carbon isotopic distribution of methane in deep-sea hydrothermal plume, Myojin Knoll Caldera, Izu-Bonin arc: Implications for microbial methane oxidation in ocean and applications to heat flux estimation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2439-2452.
- Tsunogai, U., Yoshida, N. and Gamo, T. (2002) Carbon isotopic evidence of methane oxidation through sulfate reduction in sediment beneath seafloor cold seep vents on the seafloor at Nankai Trough. *Marine Geol.*, in press