

溶存メタンを指標に用いた 富山湾海底湧出地下水の地球化学的研究

亀山宗彦^{*†}・角皆潤^{*}・蒲生俊敬^{***}・張勁^{***}
鈴木麻衣^{***}・小山裕樹^{***}

(2004年9月6日受付, 2005年2月21日受理)

Geochemical studies on submarine groundwater discharges in Toyama Bay using methane as a tracer

Sohiko KAMEYAMA^{*†}, Urumu TSUNOGAI^{*}, Toshitaka GAMO^{***},
Jing ZHANG^{***}, Mai SUZUKI^{***} and Yuki KOYAMA^{***}

^{*} Division of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science,
Hokkaido University, Nishi 8, Kita 10, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

^{**} Present address: Department of Chemical Oceanography,
Ocean Research Institute, The University of Tokyo
1-15-1 Minamidai, Nakano-ku, Tokyo 164-8639, Japan

^{***} Department of Environmental Biology and Chemistry, Faculty of Science,
Toyama University, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan

[†] Corresponding author (skame@ep.sci.hokudai.ac.jp)

We present here a geochemical study on the SGD in the Toyama Bay using CH₄ and its carbon isotope ratio as tracers. We found that all SGD fluids and many of land groundwaters contain less methane than natural water in equilibrium with atmospheric CH₄. The ¹³C values of CH₄ in the SGD fluids range from -50 to -20‰ VPDB, almost comparable or slightly higher than that of atmospheric CH₄. The results suggest that most of methane in the SGD fluids had been derived from the atmosphere and a part of the CH₄ is oxidized in the course of groundwater flow through the aquifer, with no CH₄ production that is usual in highly anoxic groundwater. This is probably due to little organic matter content in the aquifer and/or a short residence time from recharge to discharge on seafloor. The low concentration and high carbon isotopic ratio of CH₄ are similar to those in some of the land groundwaters. The SGD fluid in Uozu should be flowing underground along the Katagai River.

Key words: methane, carbon isotope, submarine groundwater discharge, Toyama Bay

^{*} 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
^{**} 東京大学海洋研究所
〒164 8639 中野区南台1 15 1
^{***} 富山大学理学部生物環境科学科
〒930 8555 富山市五福3190
[†] 連絡先 (skame@ep.sci.hokudai.ac.jp)

1. はじめに

地下水が海へ直接流入する海底地下水湧出 (Submarine Groundwater Discharge) という現象は存在こそ古くから知られていたものの、一部地域における特異な現象であると考えられ、河川に比べその存在意義は小さいと考えられてきた。しかし、近年の研究

(Li *et al.*, 1999; 谷口, 2001; Burnett *et al.*, 2001など)によって, 海底湧出水の湧出量などが明らかになると, 水収支を考える上で, また栄養塩などの化学物質や人為起源の汚染物質を海に放出する経路として重要であると考えられるようになりつつある。

海底湧出水については, カリフォルニア (Muir, 1986; Oberdorfer *et al.*, 1990), マサチューセッツ (Charette and Sholkovitz, 2002), メキシコ・ユカタン半島 (Moore, 1996), 韓国 (Kim and Hwang, 2002), ハワイ (Garrison *et al.*, 2003), フランス (Marty *et al.*, 2001) など世界各国でその存在が報告されている。海底湧出水が沿岸の環境に与える影響を評価するために, 国際的にも様々なプロジェクトがなされており, 特に米国フロリダ沖の海底湧出水については, 地球化学, 地球物理学, 水文学など, 多方面から先駆的研究がなされている (Back and Hanshaw, 1970; Brooks *et al.*, 1993; Bugna *et al.*, 1996; Cable *et al.*, 1997; Cao *et al.*, 1999)。

しかしながら, 海底湧出水の直接採取が困難なことから, 海底湧出水が輸送する様々な化学物質の量やその海洋への影響を定量に見積もる研究は, まだあまり進んでいない。特に, 湧出量の見積もりは, 観測域のわずかな違いや観測に用いられる手法の違いによって大きく異なるのが現状である (Li *et al.*, 1999; 谷口, 2001; Burnett *et al.*, 2001)。また, 陸上の地下水と比較し海底湧出水の地下流路を検討する研究例は非常に少なく, 不明瞭な点が数多く残されている。

本研究では, 藤井・那須 (1988) などによって淡水性地下水の湧出の存在が報告されている富山県黒部川・片貝川両扇状地を研究対象として, 海底地下水湧出が起きている沿岸海洋域および沿岸陸上地下水中のメタンの分布を明らかにした。これは地下水中の酸化・還元状態に対して非常に鋭敏に反応するという特徴をもつ溶存メタンを地球科学的とレーザーとして活用することを意図したもので, メタンの濃度・炭素同位体組成から海底湧出地下水の地下の湧出経路を見積もることに成功した。

2. メタン及びその炭素同位体の地球化学

ヘリウム, 酸素, 二酸化炭素, メタン, 亜酸化窒素などの溶存気体成分は, 主要陽イオンのように岩石圏とのイオン交換平衡の影響を受けずに, 地下水に溶存したまま移動するため, トレーサーとして有用である (Lupton and Craig, 1981; Broecker and Peng, 1982;

Tsunogai *et al.*, 1998など)。中でもメタンは雨水中には微量 (大気平衡値である 3 nmol/kg 程度) しか含まれていないが, 有機物が多く強い還元環境にある水中 (たとえば, 湿地, 水田, 河川の河口部における泥質堆積物中など) ではメタン生成菌の作用で高濃度になる事がある。フロリダや韓国などの沿岸域では, 海底湧出水は有機物が多く強い還元環境下にある堆積物中を通過してくるために溶存メタンの濃度が高く, メタン濃度の高い海底湧出水によって起きる周辺海水中のメタン濃度異常の度合いから湧出量を求める研究もなされている (Bugna *et al.*, 1996; Kim and Hwang, 2002)。

地下水中のメタンの濃度変化の要因として, 微生物活動による以下の4つの反応が考えられる。

- A. 酸素または硫酸イオンを使ったメタンの酸化反応
- ・ $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - ・ $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$
- B. 強い還元環境下におけるメタンの生成反応
- ・ $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
 - ・ $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

炭素の安定同位体には ^{12}C と ^{13}C がある。上記にあげた不可逆反応において, 軽い同位体 (^{12}C) を含んだ化合物の反応速度は重い同位体 (^{13}C) のそれに比べてわずかに反応速度が速い。この同位体の性質を利用して地下水中のメタン濃度の大小に関してその成因を特定することができる。炭素同位体比を表す $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ は以下の式で定義される。

$$^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}(\text{‰}) = \left\{ \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{X} \right) \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\text{STD}} \right) - 1 \right\} \times 1000$$

ここでXは未知試料を, またSTDは標準物質 (VPDB) を意味する。

上述のAで示されたメタンの酸化反応が進むにつれ, 左辺に残ったメタンの炭素同位体比 ($^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) は次第に大きくなる。一方上述のBで示したメタン生成反応でも同様であり, この場合は生成するメタンの ^{13}C 値が小さくなる。言いかえると, 水中に溶存酸素または硫酸イオンが共有する酸化的な環境下では選択的に軽いメタンから酸化されるため, 溶存メタンの濃度が低くなると, その炭素同位体比は一般に重くなる傾向になる。一方, 溶存酸素も硫酸イオンも欠乏するような強い還元環境下では, メタンの生成反応が進行するため, 溶存メタンの濃度が高くなるにつれて,

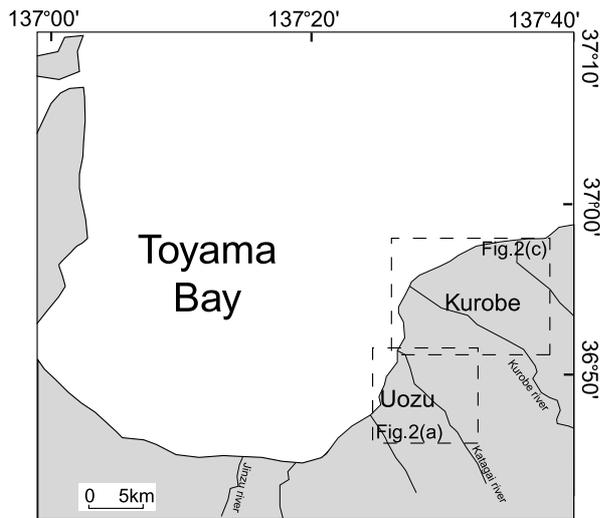


Fig. 1 Location of the studied sites.

その炭素同位体比は軽くなる傾向にあることが多い。

3. 黒部川・片貝川扇状地における地下水

富山県黒部川・片貝川両扇状地は、日本でも有数の水深（約1,250 m）を持つ富山湾の東側に位置しており（Fig. 1）、その背後には3,000 m級の立山連峰があるため降水量が多く、勾配が急な扇状地が直接富山湾に入り込む地形をなしている。特に片貝川扇状地では、海岸線から扇頂までの勾配が平均2.2°と急で、降水量が扇頂で4,000 mm/yr と非常に多い。

このように、勾配が急であること、地下水が豊富であることから、被圧地下水が海岸線に近いところで多数自噴している。この地域における湧水の分布と扇状地の地形との比較や、扇状地の地質に関する研究は多くなされている（榎根・山本, 1971など）。海底湧出水についても、藤井・那須（1988）、徳永ほか（2001）、Zhang and Satake（2003）、徳永ほか（2003）、Suzuki and Zhang（2003）など数多く報告されており、黒部川・片貝川両扇状地の海底湧出水が豊富に湧出している数点の場所が正確にわかっている。また、伊東・藤井（1993）では水収支バランスから海底湧出水の湧出量が河川水の3割弱に達すると見積もっている。さらにSuzuki and Zhang（2003）はこの地域の海底湧出水中の高い栄養塩濃度から、富山湾の沿岸生態系に影響する栄養塩供給量は海底湧出水が河川水の1.6~2.0倍と見積もっている。

しかしこれらの地下水や海底湧出水中の、溶存気体成分の研究例はまだ報告されていない。本研究では酸化・還元状態を鋭敏に反映するメタンを高精度で測定

することによって、海底湧出水と陸上地下水の両方の酸化還元状態を特徴づけ、海底湧出地下水の起源となる地下水を特定し、地下水の流動過程の考察を試みた。

4. 採水と分析方法

4.1 採水

水試料が大気と接触すると大気メタンの混入や試料中のメタンの大気への散逸がおこる。また試料を滅菌しないと採取後に試料容器内の微生物活動によってメタンの濃度および同位体比が変化する可能性がある。このため本研究では内容量120 mlの褐色ガラスバイアル瓶に採水チューブを用いて、採取した水を100 ml程度オーバーフローさせて満たした後、飽和HgCl₂溶液（沸騰させて溶液中のガス成分を排出済）を滅菌のために500 μl添加した上で、凍結乾燥用ブチルゴム栓とアルミシールを用いて気泡が入らないように密封し冷蔵保存した。

本研究で分析した黒部川・片貝川扇状地沿岸域の試料は2002年4月から2003年4月にかけて採取されたものである。海底湧出水は約1ヶ月半おきに数回採水した。富山湾沿岸海域の表層下の海水は船から降下させたニスキン採水器を用い、また表面水はプラスチック製のバケツで船上から採水した。海底湧出水は、徳永ほか（2001）の手法を用いて、黒部では17 mと33 mの2地点、魚津では8 mと22 mの2地点、計4地点でダイバーが採水した。徳永ほか（2001）では、地下水を海底面下から採取する新しい手法を適用し、黒部川扇状地沖合い31 mの地点で電気伝導度が175 μS/cm（海水は約40 mS/cm）の淡水性地下水の採取に成功している。そこで採水後毎回、採取した水試料の電気伝導度を簡易電気伝導度計で測定し、採水の際に周辺海水の混入がないかどうか確認した。また海底湧出水の採水地点では、ダイバーがニスキン採水器を使い海底直上約100 cmの海水も採水した。陸上地下水は自噴またはくみ上げの井戸から片貝川扇状地で16地点、黒部川扇状地で26地点、また河川水は片貝川の表層の水を河口から上流へと4地点でそれぞれプラスチック製のバケツで採水した（Fig. 2）。

4.2 分析

褐色のバイアル瓶に保存して持ち帰った試料は、Tsunogai *et al.*（2000）に示された手法によりメタンガスを抽出し、CO₂に変換した後、同位体比質量分析計（Finnigan MAT 252）を用いてメタン濃度および

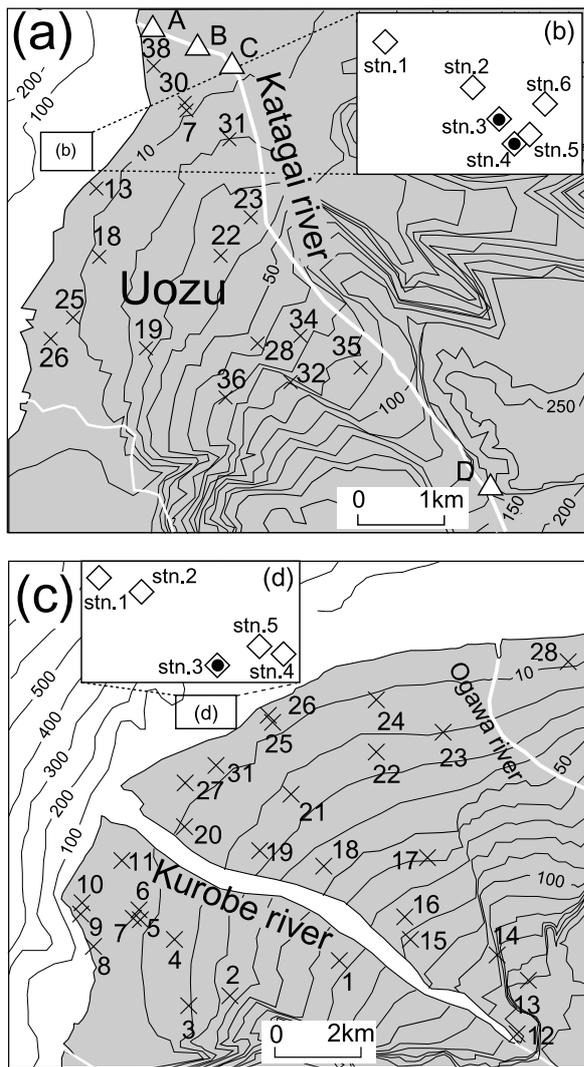


Fig. 2 Sampling stations of submarine groundwater discharge (SGD) () together with ambient seawater (), groundwater (x), and riverwater () in and around (a) Uozu and (b) Kurobe.

炭素同位体比を測定した。メタン濃度とメタンの ^{13}C の分析精度はそれぞれ $\pm 6.5\%$, $\pm 0.3\%$ 以内であった。また、溶存酸素濃度はウインクラー法で測定した。

5. 結果と考察

5.1 海底湧出水と周辺海水

魚津沖と黒部沖で採取した海水試料分析結果をそれぞれ Table 1 と Table 2 に示す。また海底湧出水およびその直上海水の分析結果を Table 3 にそれぞれ示す。黒部沖と魚津沖の海底湧出水、周辺海水および直上海水のメタン濃度の鉛直分布を Fig. 3 , メタンの

Table 1 Analytical results of seawater samples in Uozu.

Uozu	Location longitude latitude	Depth m	$[\text{CH}_4]$ nmol/kg	$\delta^{13}\text{C}$ ‰VPDB	Salinity (‰)	D.O. ml/l
stn.1	36°50.200'N137°23.788'E	0	50.3	-58.5	19.03	7.01
		5	5.8	-55.0	33.75	6.61
		10	3.7	-49.6	34.08	6.42
		15	3.5	-51.0	33.89	6.57
		20	3.6	-51.4	33.92	6.49
		30	3.9	-50.5	33.96	6.32
stn.2	36°50.168'N137°24.012'E	0	63.7	-62.2	18.61	7.10
		5	19.9	-61.7	32.82	6.76
		10	9.1	-59.4	33.73	6.45
		15	6.9	-57.1	33.82	6.72
		20	8.2	-59.4	33.75	6.51
		30	6.2	-57.1	33.89	6.30
stn.3	36°50.149'N137°24.076'E	0	67.6	-61.9	17.77	7.00
		5	10.5	-58.2	33.38	---
		10	7.6	-59.5	33.63	6.33
		14.5	7.0	-58.4	33.84	6.33
		22	7.0	-58.6	33.82	6.28
stn.4	36°50.131'N137°24.118'E	0	70.4	-61.6	32.57	6.98
		4	10.8	-60.7	33.32	6.35
		8	7.7	-58.1	33.48	6.27
stn.5	36°50.135'N137°24.153'E	0	68.9	-61.7	17.35	6.98
		3.5	24.7	-61.3	32.66	6.84
		7	8.3	-60.0	33.49	6.36
stn.6	36°50.159'N137°24.201'E	0	97.8	-61.0	16.97	6.95
		3	22.6	-61.6	32.94	---
		5	14.7	-61.2	33.23	---

Table 2 Analytical results of seawater samples in Kurobe.

Kurobe	Location longitude latitude	Depth m	$[\text{CH}_4]$ nmol/kg	$\delta^{13}\text{C}$ ‰VPDB	Salinity (‰)	D.O. ml/l
stn.1	36°57.825'N137°28.201'E	0	26.8	-58.6	21.04	7.11
		5	4.7	-52.5	33.71	6.64
		10.6	5.0	-52.3	33.82	6.62
		17	4.1	-51.6	33.84	6.53
		30	4.9	-55.1	33.89	6.32
		50	9.7	-65.2	33.97	6.21
stn.2	36°57.634'N137°28.411'E	0	36.9	-58.9	27.96	6.92
		5	5.8	-54.6	33.72	6.67
		10	4.4	-51.2	33.84	6.53
		15	4.0	-51.1	33.87	6.45
		20	4.2	-54.2	33.87	6.43
		30	5.6	-55.6	33.89	6.76
stn.3	36°56.772'N137°28.740'E	0	38.2	-60.2	27.72	6.80
		5	6.5	-56.7	33.67	6.67
		10	4.7	-53.7	33.82	6.52
		16.5	4.9	-55.0	33.82	6.78
		stn.4	36°56.836'N137°29.043'E	0	30.5	-59.5
4	6.6			-57.0	33.59	6.56
8	5.2			-54.6	33.84	6.65
stn.5	36°56.994'N137°28.939'E	0	30.2	-59.2	25.96	---
		10	4.9	-55.0	33.87	6.55
		19.5	6.2	-57.6	33.87	6.46

炭素同位体比 (^{13}C) の鉛直分布を Fig. 4 にそれぞれ示す。メタンの海底湧出水と直上海水は2002年4 , 5 , 6 , 7月と2003年3月のデータを , 周辺海水は2002年4月のデータを示している。

海底湧出水中のメタン濃度はすべて大気平衡の値 (約 3 nmol/kg) よりも有意に低かった。またその季節変化は測定精度の範囲内であった。これに対し周辺海水中のメタン濃度はすべて大気平衡の値よりも高

Table 3 Analytical results of SGD samples, together with those taken just above the SGD.

Location	longitude	latitude	Depth m	sampling time year/month		[CH ₄] nmol/kg	δ ¹³ C ‰VPDB	D.O. ml/l	Cond. μS/cm		
Uozu	36°50.129'N	137°24.144'E	8	02/04	Submarine groundwater	1.3	-52.0	7.28	1850		
			8		Seawater just above spring	8.9	-60.7	6.47	---		
			8	02/05	Submarine groundwater	1.9	-47.3	6.38	117		
			8		Seawater just above spring	6.9	-53.8	5.93	---		
			8	02/06	Submarine groundwater	1.0	-42.8	---	121		
			8		Seawater just above spring	10.9	-57.8	---	---		
			8	02/07	Submarine groundwater	1.4	-46.4	6.04	---		
			8		Seawater just above spring	9.6	-59.5	5.70	---		
			8	03/03	Submarine groundwater	1.3	-40.0	---	---		
			8		Seawater just above spring	10.8	-54.7	---	---		
			36°50.131'N	137°24.078'E	22	02/04	Submarine groundwater	1.8	-45.9	5.19	130
					22		Seawater just above spring	7.0	-57.9	6.33	---
22	02/05	Submarine groundwater			2.0	-48.1	---	---			
22		Seawater just above spring			7.8	-53.5	---	---			
22	02/06	Submarine groundwater			1.2	-42.4	---	---			
22		02/07			Submarine groundwater	1.5	-45.8	5.59	---		
22	02/07	Seawater just above spring			6.1	-56.7	4.04	---			
22		03/03			Submarine groundwater	1.1	-41.4	---	---		
Kurobe	36°56.766'N	137°28.734'E			17	02/04	Submarine groundwater	1.5	-55.7	---	---
					17		Seawater just above spring	5.3	-56.6	---	---
					17	02/05	Submarine groundwater	2.3	-65.9	5.04	---
					17		Seawater just above spring	7.0	-54.8	5.89	---
			17	02/06	Submarine groundwater	1.7	-46.5	---	160		
			17		02/07	Submarine groundwater	1.8	-42.7	5.30	---	
			17	02/07	Seawater just above spring	5.4	-55.4	5.28	---		
			17		03/03	Submarine groundwater	1.5	-39.1	---	---	
			36°57.011'N	137°28.796'E	33	02/05	Submarine groundwater	2.0	-54.5	4.18	---
					33		Seawater just above spring	9.8	-59.3	5.92	---
					33	02/06	Submarine groundwater	1.5	-45.2	---	180
					33		Seawater just above spring	8.9	-61.2	---	---
33	02/07	Submarine groundwater			1.2	-45.6	---	---			
33		03/03			Submarine groundwater	2.2	-38.7	---	---		
33	03/03	Seawater just above spring			11.0	-58.3	---	---			

い。海底湧出水中のメタンの炭素同位体比は、測定精度を有意に超えてばらつきがみられるが、ほとんどの試料中の値が直上海水や周辺海水より重い値を示している。このばらつきが、試料採取時の海水のコンタミネーションが原因であれば、試料の電気伝導度とメタンの濃度や同位体比に相関がみられるはずである。しかしそのような相関は認められず、Table 3 に示したように海底湧出水試料の電気伝導度は非常に低く、多く見積もっても5%程度の海水の混合があるに過ぎない。このことから、同位体比の変動の原因は海水の混入ではなく、海底湧出水自体の変動を示していると考えられる。

周辺海水中のメタン分布の特徴として、表層の濃度が大気平衡の値よりも高く（最大約100 nmol/kg）、同位体比が軽い（約 -60‰VPDB）ことがあげられる。2002年4月に採取した黒部沖の海水の鉛直分布（Fig. 5）は、表層0mの海水の塩分が顕著に低くなっており、河川水が表層に流入していることがわかる。また Marty *et al.* (2001) は河口域ではメタ

ンが生成され極大として海洋の表層に広がることを報告している。実際に、本研究での測定結果から、上流域に比べて河口は（採取地点は Fig. 2 参照）河川水中のメタン濃度は高くなる一方、炭素同位体比は軽くなるという明瞭な傾向が認められた（Fig. 6）。このことから、富山湾表層のメタン濃度の増大および炭素同位体比の減少は河川水の流入によるものと推定される。

また黒部沖40 m 以深海水中のメタン濃度は最大約20 nmol/kg と高く、メタンの炭素同位体比は -65 ~ -70‰と軽い。これは、生物の死骸や糞などの懸濁粒子が多い垂表層（水深100 m 付近）に特徴的なものであり、粒子内での微小な還元環境においてメタンが生成し得る極大層と考えられる（Oremland, 1979; Marty, 1993）。一方、湧水直上海水を含めて海水試料には海底湧出水に起因するようなメタン濃度異常は一切みられなかった。

5.2 陸上地下水

片貝川扇状地と黒部川扇状地で採取した陸上地下水

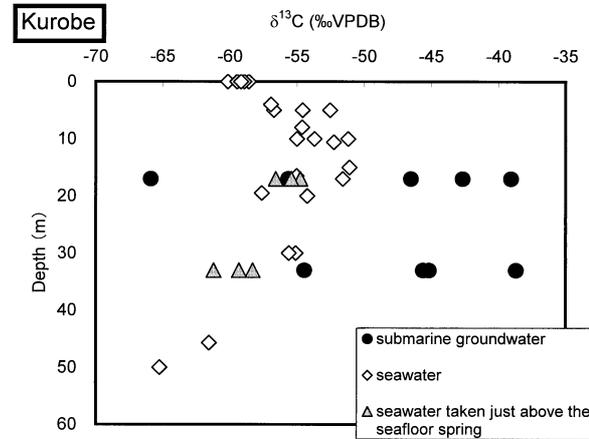
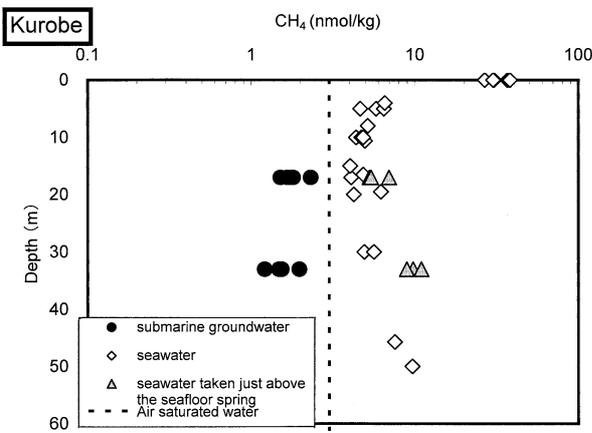
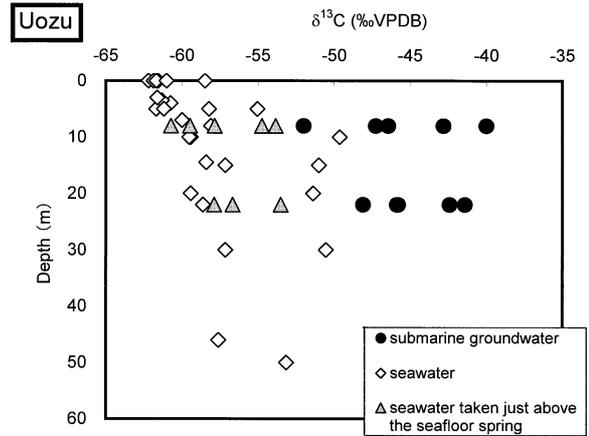
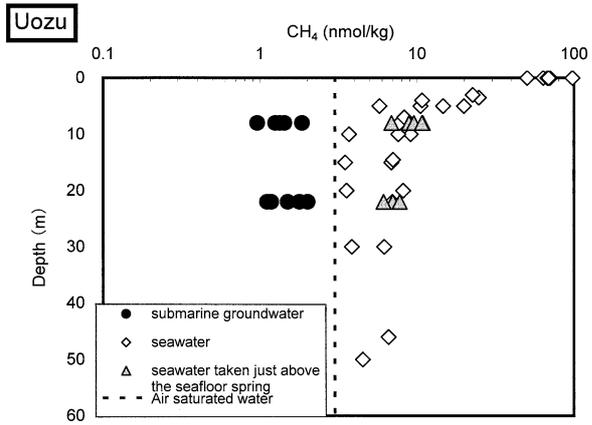


Fig. 3 Vertical profiles of methane concentrations in submarine groundwater discharge (SGD) (●), seawater (◇), and those of seawater taken just above SGD (△) in Uozu (upper) and Kurobe (bottom).

Fig. 4 Vertical profiles of ¹³CH₄ in submarine groundwater discharge (SGD) (●), seawater (◇), and those of seawater taken just above SGD (△) in Uozu (upper) and Kurobe (bottom).

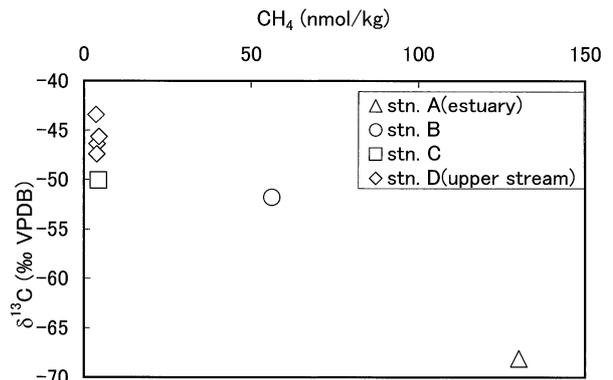
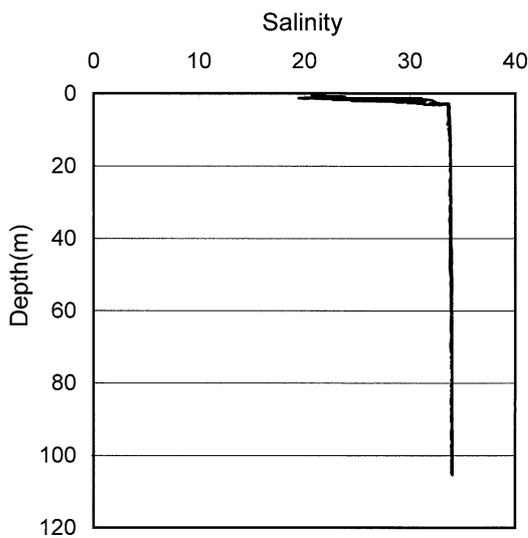


Fig. 5 Vertical profiles of salinity at station 1 in the Kurobe estuary (Apr., 2002).

Fig. 6 Methane concentration vs. ¹³C_{CH₄} plot for the of riverwater samples.

Table 4 Analytical results of groundwater samples in Uozu.

Station	Date year/month	[CH ₄] nmol/kg	δ ¹³ C ‰VPDB	D.O. ml/l
7	02/07	---	---	3.4
	02/09	2.9	-76.5	3.1
	03/04	1.0	-41.8	---
13	02/05	5.3	-82.6	6.3
	02/07	---	---	6.1
	02/09	1.2	-55.3	5.9
18	03/04	1.3	-38.0	---
	02/05	2.1	-47.3	6.3
	02/07	---	---	6.1
19	02/09	93.2	-86.7	6.5
	02/05	5.1	-65.2	5.7
	02/07	---	---	5.8
22	02/09	2.7	-54.3	6.0
	03/04	2.7	-49.8	---
	02/04	0.7	-37.9	7.8
23	02/05	1.1	-38.7	---
	02/07	---	---	7.4
	02/09	0.6	-34.2	6.6
25	03/04	0.9	-40.1	---
	02/05	2.8	-19.4	---
	02/09	3.3	-16.8	3.8
26	03/04	2.1	-29.0	---
	02/05	9.5×10 ⁶	-95.5	0.2
	02/07	---	---	0.2
28	02/09	6.5×10 ⁴	-78.2	0.1
	02/05	72.6	-85.3	4.6
	02/07	---	---	5.4
30	02/09	11.8	-67.3	4.6
	02/05	6.4	-79.0	---
	02/07	---	---	5.7
31	02/09	4.4	-71.9	5.6
	03/04	5.1	-81.1	---
	02/05	2.0	-72.8	5.3
32	02/07	---	---	5.5
	02/09	0.6	-28.9	5.3
	03/04	0.8	-38.2	---
34	02/09	0.8	-36.1	5.8
	03/04	0.8	-38.7	---
	02/04	1.5	-48.5	6.5
35	02/05	1.0	-45.9	---
	02/07	---	---	6.5
	02/09	1.1	-41.2	6.3
36	03/04	0.9	-38.1	---
	02/05	2.6	-50.3	---
	02/07	---	---	6.2
38	02/09	2.9	-42.3	5.6
	03/04	3.9	-48.0	---
	02/05	2.1	-48.2	---
39	02/07	---	---	6.2
	02/09	1.9	-43.5	6.1
	03/04	1.5	-39.9	---
40	02/05	26.8	-10.9	---
	02/09	6.6	-15.0	4.2
	03/04	1.7	-31.7	---
41	02/04	1.0	-46.2	5.6
	02/05	0.9	-47.5	5.6
	02/07	---	---	5.9
42	02/09	1.3	-49.2	5.4
	03/04	1.4	-64.0	---

Table 5 Analytical results of groundwater samples in Kurobe.

Station	Date year/month	[CH ₄] nmol/kg	δ ¹³ C ‰VPDB	D.O. ml/l
1	02/06	1.7	-39.8	5.4
	02/11	1.5	-40.5	---
2	02/06	1.9	-41.8	5.7
	02/11	2.2	-24.5	---
3	02/06	6.4	-56.6	5.8
	02/11	4.0	-48.1	---
4	02/06	2.5	-51.2	---
	02/11	2.0	-51.9	---
5	02/06	1.6	-43.1	5.3
	02/11	0.7	-39.4	---
6	02/06	1.1	-40.1	5.8
	02/11	1.1	-38.1	---
7	02/06	0.9	-38.3	4.1
	02/11	0.7	-44.0	---
8	02/06	0.7	-33.0	4.2
	02/11	0.5	-32.4	---
9	02/11	0.7	-28.1	---
	02/06	0.8	-33.6	5.9
10	02/11	0.6	-24.1	---
	02/06	0.4	-33.0	6.2
11	02/11	0.6	-22.6	---
	02/06	---	---	6.8
12	02/11	65.4	-32.9	---
	02/06	---	---	4.6
14	02/11	1.2	-40.3	---
	02/06	3.3	-57.8	4.5
16	02/11	5.7	-36.8	---
	02/06	---	---	4.4
17	02/11	5.5	-75.5	---
	02/06	---	---	7.1
18	02/11	3.8	-44.8	---
	02/06	2.0	-38.0	6.7
19	02/11	4.5	-59.8	---
	02/06	1.1	-43.4	6.5
20	02/11	1.1	-41.3	---
	02/06	1.0	-36.6	5.9
21	02/11	0.9	-36.1	---
	02/06	2.3	-45.0	5.8
22	02/06	0.7	-35.9	5.0
	02/11	1.4	-40.6	---
23	02/11	9.5	-88.7	---
	02/06	1.4	-43.7	6.2
24	02/11	1.0	-35.9	---
	02/06	0.6	-40.1	6.9
25	02/11	0.6	-36.4	---
	02/11	1.8	-36.0	---
27	02/11	23.9	-42.7	---

$$\left({}^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} \right) = 1000 \left(1/r - 1 \right) \ln \left(M_t/M_0 \right) + \left({}^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} \right)_0$$

ここで $\left({}^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} \right)_t$, $\left({}^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} \right)_0$, M_t , そして M_0 はそれぞれある時間 t 経過したときと反応前 ($t = 0$) のメタン炭素同位体比とメタン濃度であり, r は同位体分別係数 ($r = k_{12}/k_{13}$) である。

海底湧出水と上述した一部の陸上地下水は特に片貝川の試料においてこの酸化の曲線上によく乗ることがわかる (Fig. 7)。これらの陸上地下水が海底湧出水の直接的な起源であると推測される。また黒部川扇状地で採取した海底湧出水のうちいくつかの試料については濃度が低いながらもこの曲線上から同位体比が軽いほうにはずれているものがある。これは少量ながら同位体比の軽いメタンが生成したためであると考えられる。

一方, その他の陸上地下水は還元環境下でメタンが生成され, それとともに炭素同位体比が軽くなっており, 特に溶存酸素が欠乏している片貝川扇状地の25と

の分析結果を Table 4 と Table 5 にそれぞれ示す。陸上地下水と海底湧出水中のメタン濃度に対する炭素同位体比の関係 (Fig. 7) から陸上地下水の一部は, メタン濃度が大気平衡値よりも低く, 炭素同位体比が大気平衡値よりも重いという海底湧出水と同様の特徴を持っている。地下にしみ込む前には降水と同じメタン濃度と炭素同位体比, すなわち大気と平衡の値をもっていたが, 地下水のその後の酸化還元状態を反映して濃度と同位体比が変化したと考えられる。地下水中に溶存酸素があるとき, 地下水中のメタンは大気平衡の値からレイリー分別蒸留の式に従って酸化されると考えられる。レイリーの式は以下のように示される。

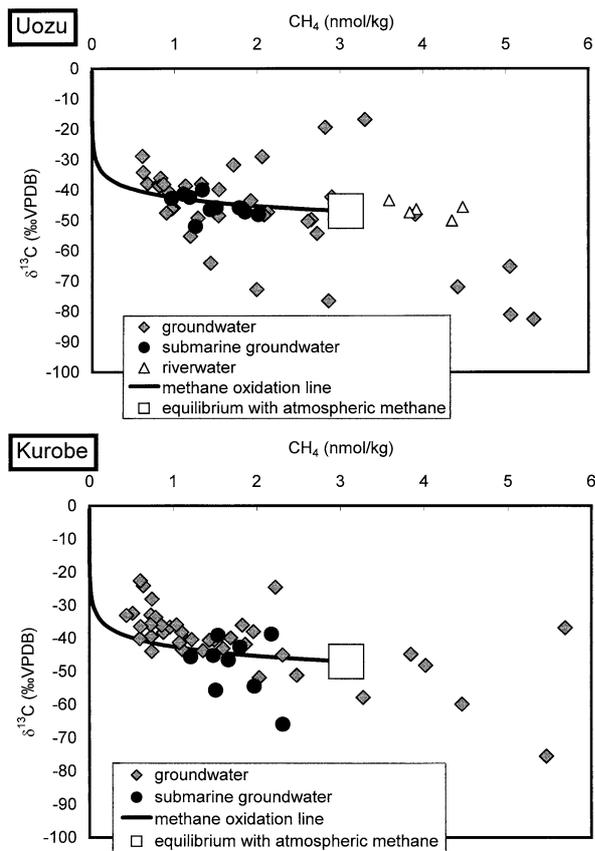


Fig. 7 CH_4 concentration vs. $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ plot for the sample of SGD (●), groundwater (◇), and riverwater (△).

いう地点では $9.5 \times 10^6 \text{ nmol/kg}$ という高濃度が検出された (Table 4)。本研究地域における海底湧出水は、このような還元的な環境下でメタンが生成されている地下水の影響を受けておらず、メタンの酸化がおこるような酸化的な帯水層を通過してきたものだと考えられる。

このことから、海底湧出水は比較的有機物が少ない堆積物中を通過してきているか、もしくは地下に潜り込んだ後の滞留時間が短かったと推測される。ちなみに中口ほか (2003) は、黒部川・片貝川扇状地の海底湧出水中の溶存有機物 (DOC) を測定し、海底湧出水中には DOC が $1.5 \sim 6.5 \mu\text{mol/kg}$ とごく微量しか含まれていないことを報告しており、本研究の結果はこれとよく整合している。

また、非常に同位体比が重い地下水 (例えば片貝川扇状地の地点23の試料など) がいくつかある。これは大気と平衡にあったメタンが酸化され、その後生成するという過程では説明できない。この地下水はおそら

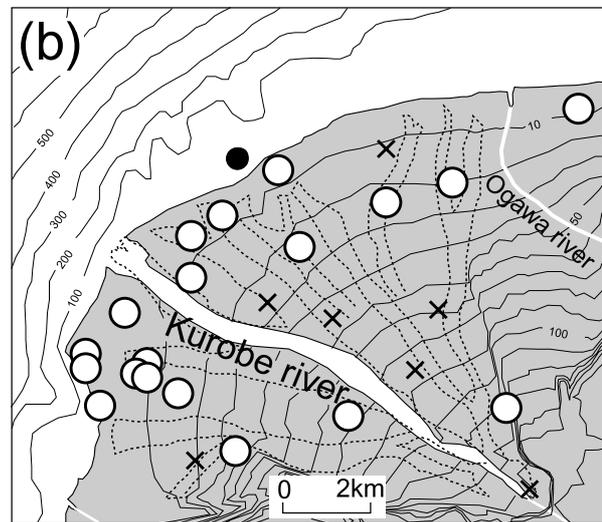
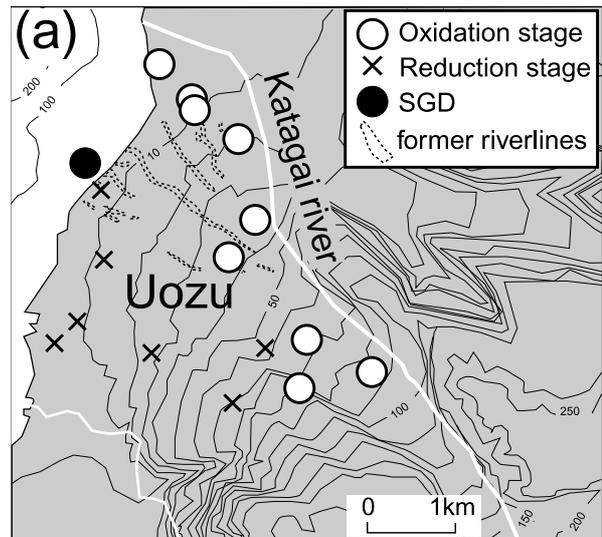


Fig. 8 Distribution of groundwater in (a) Uozu and (b) Kurobe, together with their oxidation-reduction stages (○: Oxidation stage, ×: Reduction stage).

く同位体比の軽いメタンが生成され、酸化的な水と混ざり合ったり大気と触れ合ったりして酸化され、その結果濃度が低く同位体比が非常に重くなったと考えられる。

5.3 海底湧出水の流動経路

地下水の水平方向の流動経路を考察するために、片貝川扇状地と黒部川扇状地の地下水を、メタンがまだ生成されていない (大気平衡値よりもメタン濃度が低い) 「酸化的なステージ」と、メタンが生成されている (大気平衡値よりも濃度が高い) 「還元的なステージ」に分類した (Fig. 8)。

片貝川扇状地では「還元的なステージ」の地点が扇状地の南西に、「酸化的なステージ」の地点が扇状地の北東の片貝川沿いに系統的に分布している (Fig. 8 (a))。ここで、片貝川の旧河川は同様に扇状地の北東に分布しており、「酸化的なステージ」に分類される地下水の分布とよく相関する。また、片貝川扇状地の海底湧出水は常に「酸化的なステージ」にあることから、海底湧出水は片貝川の旧河川を通過していることが強く示唆される。

黒部川扇状地では旧河川の分布と地下水の分類に明瞭な相関は見られない (Fig. 8 (b))。これは片貝川扇状地に比べ黒部川扇状地の旧河川が非常に広く分布しており、旧河川の帯水層を通る地下水とそれ以外で地域的な差がでないためであると考えられる。黒部川扇状地では「酸化的なステージ」にある地下水が海岸近くに広く分布しており、本研究で分析をおこなった海底湧出水の場所以外にも、湧出域が広く存在する可能性がある。

6. ま と め

メタン及びその炭素同位体比をトレーサーとする本研究の結果、黒部川・片貝川扇状地における海底湧出水、陸上地下水、沿岸海水について以下の点が明らかになった。

- ・本研究域で採取された海底湧出水は海水に比べてメタン濃度は低く、メタンの炭素同位体比 (^{13}C) は重い。
- ・富山湾の表層海水中のメタン濃度が高いのは、上記の河川の河口域で生成されたメタンの流入によるものと推定される。
- ・海底湧出水の起源となる地下水は有機物が少ない帯水層を通過してきている、または帯水層内で滞留時間が短いと考えられる。
- ・片貝川扇状地沖の海底湧出水の供給源は、メタンが生成するほど強い還元環境を経していない片貝川扇状地北東に分布する旧河川の帯水層を流れる地下水と考えられる。
- ・黒部川扇状地では海岸近くまで酸化的な地下水が広く分布しており、本研究で海底湧出水を採取した湧出域以外にも、広く湧出域が存在する可能性がある。

謝 辞

近畿大学総合理工学研究科の中口譲先生には海底湧

出水中の DOC の濃度データを提供していただきました。富山大学理学部生物圏環境科学科の八田真理子氏、西谷啓伸氏、萩原崇史氏、北海道大学大学院地球環境科学研究科の成田尚史先生、近畿大学総合理工学研究科の山口善敬氏、有井康博氏、阿比子政光氏、山田浩章氏には試料採取時にご尽力いただきました。富山大学理学部生物圏環境科学科の佐竹洋先生、熊本大学理学部の嶋田純先生、総合地球環境学研究所の谷口真人先生、東京大学工学部の徳永朋祥先生には富山湾沖の海底湧出水に関して有益なご意見をいただきました。また、信州大学理学部の福島和夫先生と北海道大学地球環境科学研究科の豊田和弘先生には、初稿を査読していただき、論文を改訂する上で有用なコメントを多数いただきました。本研究の一部は文部科学省21世紀 COE プログラム (北海道大学新・自然史科学系創成：自然界における多様性の起源と進化) の助成によるものです。

(2003年9月, Goldschmidt 2003で講演)

引用文献

- Back, W. and Hanshaw, B. B. (1970) Comparison of Chemical Hydrogeology of the Carbonate Peninsulas of Florida and Yucatan. *Journal of Hydrology* **10**, 330-368.
- Brocker, W. S. and Peng, T. -H. (1982) Tracers in the sea (Eldigo Press).
- Brooks, G. R., Dix, T. L. and Doyle, L. J. (1993) Groundwater/Surface water Interactions in Tampa Bay. Implications for Nutrient Fluxes, The Center for Nearshore Marine Science, University of South Florida.
- Bugna, G. C., Chanton, J. P., Cable, J. E., Burnett, W. C. and Cable, P. H. (1996) The importance of groundwater discharge to the methane budgets of nearshore and continental shelf waters of the northeastern Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, No. 23, 4735-4746.
- Burnett, W. C., Taniguchi, M. and Oberdorfer, J. (2001) Measurement and significance of the direct discharge of groundwater into the coastal zone. *Journal of Sea Research* **46** (2), 109-116.
- Cable, J. E., Burnett, W. C. and Chanton, J. P. (1997) Magnitude and Variations of Groundwater Seepage Along a Florida Marine Shoreline.

- Biogeochemistry* **6**, 1 17.
- Cao, H., Cowart, J. B. and Osmond, J. K. (1999) Water Sources of Wakulla Springs, Wakulla County, Florida: Physical and Uranium Isotopic Evidences. *Southeastern Geology* **39** (1), 51 60.
- Chrette, M. A. and Sholkovith, E. R. (2002) Oxidative precipitation of groundwater-derived ferrous iron in the subterranean estuary of a coastal bay. *Geophysical Research Letters*, **29** (10), 1 4.
- Garrison, G. H., Glenn, C. R. and McMurtry, G. M. (2003) Measurement of submarine groundwater discharge in Kahana Bay, O'ahu, Hawai'i. *Limnol. Oceanogr.* **48** (2), 920 928.
- 藤井昭二, 那須紀幸 (1988) 海底林. 東京大学出版会, 163 p.
- 伊東敏昭, 藤井昭二 (1993) 富山堆積盆地の地下水の水収支. 富山県地学地理学研究論集, **10**, 63 74.
- 榎根勇, 山本荘毅 (1971) 扇状地の水循環. 古今書院, 151 p.
- Kim, G. and Hwang, D. -W. (2002) Tidal pumping of groundwater into the coastal ocean revealed from submarine ^{222}Rn and CH_4 monitoring. *Geophysical Res. Lett.* **29**, No. 14, 23, 1 4.
- Li, L., Barry, D. A., Stagnitti, F. and Parlange, J. -Y. (1999) Submarine groundwater discharge and associated chemical input to a coastal sea. *Water Resour. Res.* **35**, 3253 3259.
- Lupton, J. E. and Craig (1981) H., A major helium-3 source at 15 S on the East Pacific Rise. *Science* **214**, 13 18.
- Marty, D. G. (1993) Methanogenic bacteria in sea water. *Limnology and Oceanography* **38**, 452 456.
- Marty, D., Bonin, P., Michotey, V. and Bianchi, M. (2001) Bacterial biogas production in coastal systems affected by freshwater inputs. *Continental Shelf Res.* **21**, 2105 2115.
- Moore, W. S. (1996) Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{222}Ra enrichment. *Nature* **380**, 612 614.
- Muir, K. S. (1986) Groundwater reconnaissance of the Santa Barbara - Montecito Area, Santa Barbara County, California. USGS, 1859-A.
- 中口讓, 山田浩章, 山口善敬, 張勁, 鈴木麻衣, 小山裕樹, 林清志 (2003) 富山湾海底湧水の化学成分の特徴と起源. 2003年度日本海洋学会秋季大会講演要旨集, 317.
- Oberdorfer, J. A., Valentino, M. A. and Smith, S. V. (1990) Groundwater contribution to the nutrient budget of Tomales Bay, California. *Biogeochemistry* **10**, 199 216.
- Oremland, R. S. (1979) Methanogenic activity in plankton samples and fish intestines: A mechanism for in situ methanogenesis in oceanic surface waters. *Limnol. Oceanogr.* **24**, 1136 1141.
- Suzuki, M. and Zhang, J. (2003) Submarine groundwater spring and its impact on the marine environment in Toyama Bay, Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67** (18), A 459 A 459.
- Tsunogai, U., Ishibashi, J., Wakita, H., 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., Ishibashi, J. and Gamo, T. (2000) Carbon isotopic distribution of methane in deep-sea hydrothermal plume, Myojin Knoll Caldera, Izu-Bonin arc: Implications for microbial methane oxidation in the oceans and applications to heat flux estimation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64** (14), 2439 2452.
- 谷口真人 (2001) 海水と地下水の相互作用. 地下水学会誌, **43**, 189 199.
- 徳永朋祥, 浅井和見, 中田智浩, 谷口真人, 嶋田純, 三枝博光 (2001) 沿岸海底下での地下水採取技術の開発とその適用 黒部川扇状地沖合での例. 地下水学会誌, **43**, 279 287.
- 徳永朋祥, 中田智浩, 茂木勝郎, 渡辺正晴, 嶋田純, 張勁, 蒲生俊敬, 谷口真人, 浅井和見, 三枝博光 (2003) 沿岸海底から湧出する淡水性地下水の探査および陸域地下水との関連に関する検討 黒部川扇状地沖合での例. 地下水学会誌, **45**, 135 146.
- Zhang, J. and Satake, H. (2003) Chemical characteristics of submarine groundwater seepage in Toyama Bay, Central Japan. *Land and Marine Hydrogeology* 45 60.