

— 総 説 —

海底熱水活動地帯の化学環境を明らかにする試み*

石橋 純一郎[†]・中村 光一[‡]・岡村 慶^{**}
下島 公紀^{††}・土岐 知弘^{‡‡}・角皆 潤^{***}

要 旨

海底熱水活動地帯は高温で還元的な熱水と低温で酸化的な海水が混合する場である。熱水活動地帯の生態系機能を研究するうえで、場所ごとに化学環境を明らかにしていくことは、最も基本的な解析手法となる。近年、このような目的を目指した試料採取法の工夫がさかんに行なわれている。また、試料採取と分析に頼る従来の研究を打破する手法として、現場化学分析や化学センサーなどの技術を深海底で実用化して、さらに連続観測を行なうことも試みられている。アーキアン・パーク計画では、化学環境の時空間変動を明らかにすることを目的として、新しい発想に基づく様々な機器が開発されてきた。その結果、水曜海山で行なわれた一連の研究から、この熱水地帯の化学環境がこの海域特有の強い底層流の時間変動と相関を持って変動していたことが示された。

キーワード：現場化学分析，化学センサー，熱水採取装置，海底熱水域生態系

1. はじめに

潜水艇で海底に降り立ち熱水噴出孔を目の前にしたとき、何よりもまず目をひくのはそこに密集する生物群集である。「噴出孔のあんな近くで動き回って熱くないのだろうか」「あのように生物が密集して本当に食物は足りているのだろうか」といった疑問が次々に湧いて

くる。しかし、こうした問いに明確に答えるための地球化学的研究は、これまであまり行われてこなかった。その理由は地球化学者の興味が「純粋な熱水」の化学組成の解明に向いていたためかもしれない。熱水噴出孔から噴出する熱水は、直ちに海水と混合して大幅に希釈されるので、生物群集が発達する場所における海水の化学組成を調べても、深層海水との違いを検出することは難しいと考えられて、その研究は後回しにされがちであった。

熱水系地下生物圏における微生物生態系の活動を考えるためには、実際に微生物活動が行なわれている場所それぞれの化学環境を明らかにすることがすべての基本となる。多くの化学合成微生物は、熱水由来の還元性物質を海水中に溶存する酸素と結びつけることで得られる化学エネルギーを利用しているからである。

熱水活動地帯の化学環境に研究者の興味が集まるのと呼応して、近年の分析化学の進歩が伴って、このような研究が現実的なものになってきた。機器分析の

* 2004年12月1日受領；2005年2月1日受理

著作権：日本海洋学会，2005

[†]九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門

〒812-8581福岡市東区箱崎6-10-1

主著者 e-mail address : ishi@geo.kyushu-u.ac.jp

[‡](独)産業技術総合研究所地質情報研究部門

〒305-8567つくば市東1-1-1中央第7事業所

^{**}京都大学化学研究所水圏環境解析化学領域

〒611-0011京都府宇治市五ヶ庄

^{††}(財)電力中央研究所環境科学研究所

〒270-1194我孫子市我孫子1646

^{‡‡}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

[現所属] 東京大学海洋研究所海洋化学部門海洋無機化学分野

〒164-8639中野区南台1-15-1

^{***}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

発達によって数 ml の海水試料から多成分分析が容易に行なえることは、試料採取方法の自由度を大きくした。また、主に浅海域で使用されてきた化学センサー類についても、使用経験が蓄積されるにつれて、深海底での使用も視野に入れた開発が一般的に行われるようになってきた。

海底熱水活動とそこに発達する微生物生態系の活動の関連を解明することをめざしたアーキアン・パーク計画では、このような熱水地帯の化学環境を明らかにすることが化学グループの主な目標の一つとして設定された。まず化学環境の時空間変動を記述することを目的とした新しい発想にもとづくさまざまな機器開発を行ない、さらに海底における現場分析・連続観測・試料採取を展開した。本報文では、その試みについて技術的な側面を中心にして、諸外国の取り組みと合わせて総説した。

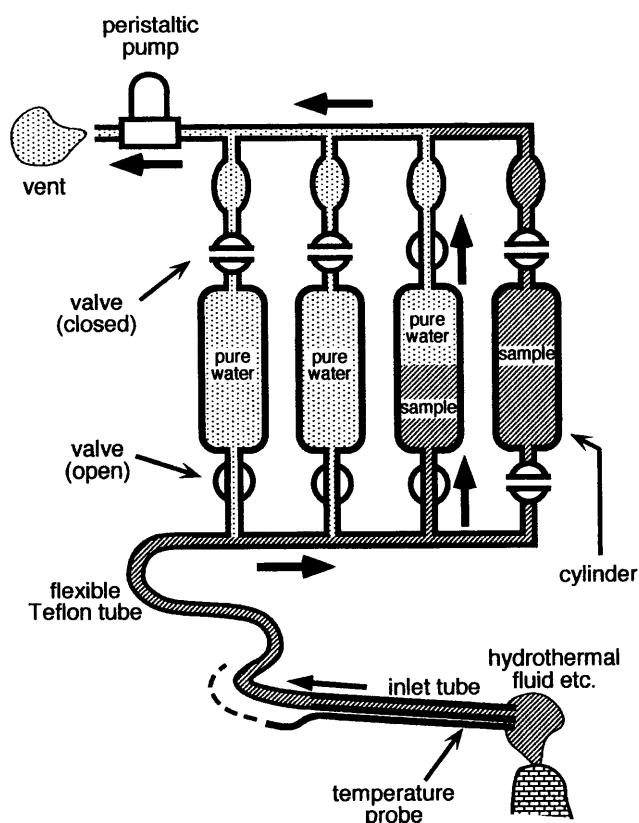


Fig. 1. Schematic diagram of WHATS (Water and Hydrothermal-fluid Atsuryoku Tight Sampler) (Tsunogai *et al.*, 2003).

2. 熱水活動地帯の化学環境

熱水と海水は大きく異なる化学的性質を持っているので、両者が混じり合う場である熱水活動地帯の化学環境は大きな幅を持って変動している。熱水は 300°C 以上あり、pH は低く酸性、またメタン、硫化水素、水素など還元性の物質を含んでいる。一方、海水は低温で pH は 7~8 の弱アルカリ性、そして酸化的である。海洋中では一般に性質の異なる水塊は混合し難いので、熱水活動地帯に一樣な化学環境が形成されていることは期待できない。

熱水地帯の海底下で高温熱水と侵入してきた海水が混合すると、低温熱水が形成される。低温熱水は海底面の割れ目にそって立ち上がる「ゆらぎ」として観察され、その温度は数 $^{\circ}\text{C}$ ~数十 $^{\circ}\text{C}$ であることが多い。低温熱水湧出域は、熱水活動地帯の面積の大部分を占めているばかりか、生物群集が発達する場所にもなっている。このような低温熱水が形成される際には、化学反応を起こして、その化学組成を変化させる可能性がある。混合による温度の低下や酸化還元反応などに伴って沈殿生成反応が起これば、その化学成分は海底面下に取り残される。また、海水にわずかな熱水が混入しただけでも、pH は酸性側に傾くので、低温熱水でも長時間たてば周囲の岩石を溶解させると考えられる。さらにまた、海底面下で微生物活動が活発になれば、代謝に用いられる化学種の消費が進むことも期待できる。

海底面から海水中に噴出した熱水は、混合希釈されながら上昇していく。熱水プルームは、百万倍程度に希釈された熱水が周囲の海水とつりあう面まで上昇を続けた後に、海洋中に拡がっていった水塊である。熱水プルームが形成する過程も、熱水と海水が混合する過程の一つであり、そのような水塊中では微生物活動が高いことも良く知られている。この過程では沈殿生成などの化学反応だけではなく、懸濁態粒子への化学種吸着や懸濁態粒子の集積沈降などの物理過程も化学環境を左右する要因となっている。

このように熱水噴出孔の周囲では、様々な割合で熱水と海水の混合が起こっている上に、その混合に伴う化学反応が進行している。そのために、熱水活動地帯

の化学環境は場所ごとに大きく異なっている。熱水噴出は定常的な現象ではないので、ある場所の化学環境が安定して持続するとは考えにくい。従って、熱水地帯の化学環境を明らかにする上では、空間分布だけでなく、その時間変動も考えなければならない。このような課題に対応できる研究を進めていくためには、試料を採取して、その分析を行なうという従来の手法を繰り返すだけでは不十分であり、発想を変えた新しい手法の開発が必要となる。

3. 化学環境解明への諸外国の取り組み

3.1. 現場化学分析システム

現場化学分析システムは、化学分析機器そのものを海洋中に持ち込み、その場で自動的に分析を行なうものである。システムが大型・複雑になるという不利な面があるが、精度・確度が高い化学情報を得ることができる。また、従来の手法による化学分析結果と現場分析による結果を、直接比較しながら議論することができる点も優れている。

熱水地帯における化学環境の研究の重要性を最初に訴えたのは、現場化学分析システムをガラパゴス海嶺軸のローズ ガーデン低温熱水地帯に持ち込んだ研究である (Johnson *et al.*, 1986a; 1988)。彼らは海水中で作動する連続フロー式の分析システムを開発し、硫化水素とケイ酸の濃度を比色法によって定量することに成功した (Johnson *et al.*, 1986b)。Scanner と名づけられたこのシステムを CTD・酸素センサーとともに潜水艇に搭載して熱水地帯を走り回り、その試料吸入口を生物群集内部に差し込んで、その場の化学環境の直接測定も行なっている。このようにして得られたデータから、低温熱水湧出域では硫化水素と酸素の濃度がともに熱水と海水の混合で説明される濃度より低いことを示して、その原因が微生物活動による消費を実証したのである。

現場化学分析システムは、熱水プルームの化学的研究の面においても、画期的な成果をあげてきた。有用な指標化学物質である鉄とマンガンの分析に、特化した Scanner を CTD パッケージに組み込んで、熱水プ

ルーム中の化学成分の二次元分布を明らかにする試みが 1990 年代初頭から行なわれた (Coale *et al.*, 1991; Chin *et al.*, 1994)。その結果、Mn が保存性に優れて温度異常分布にも良く対応した分布を示すのに対して、Fe は反応性が高いために海底面近傍でのみ高濃度を示して、熱水プルーム内での元素挙動の違いを一目瞭然に示したのである。その改良版である SUAVE は、NOAA/PMEL の研究グループが展開した熱水プルームの系統的探査で活躍して、熱水プルームにより海洋へ供給される化学物質フラックスの定量的評価や化学的特徴の解明に貢献した (例えば Massoth *et al.*, 1998)。

このように、現場化学分析システムが海底熱水活動を対象とした地球化学的研究において重要な成果を挙げたので、様々な化学成分分析を対象としたシステムが各国で工夫をこらして開発された。比色法による硝酸塩 (Johnson *et al.*, 1989) やケイ酸 (Floch *et al.*, 1998) などの栄養塩成分や、pH (Tapp *et al.*, 2000)・アルカリ度 (Okamura *et al.*, 2003)・全炭酸 (Hales *et al.*, 1997) などの二酸化炭素関連物質を分析するシステムは、海底熱水系に限らず広く海洋化学における問題解決に対応することを目指している。また、化学発光を検出法として用いて、マンガン (Klinkhammer, 1994)、鉄 (Okamura *et al.*, 2003)、銅 (Coale *et al.*, 1991) などの遷移金属元素を対象としたものも次々に試みられている。硫化水素と硝酸塩を比色法で同時に分析する ALCHIMIST (Le Bris *et al.*, 2000) は、海底熱水系における微生物活動の追跡を視野に入れて開発された。我が国でも、ケイ酸と硫化水素を同時に定量する MCA2000 が海底熱水地帯で使用されている (Gamo *et al.*, 1994)。

3.2. 化学センサー

特定の化学種のみに感応するセンサーを用いて化学環境データを連続的に取得する手法は、比較的安価に小型の計測機器を製作できることから、機動的な観測ができる利点がある。この際、多種の化学センサーを組み合わせることで使用することができれば、化学環境に関して得られる情報量を増やすことができる。また、長期観測において化学環境データを取得するためには、少ない電源供給量で作動する化学センサーの使用をまず

考えることになる。海洋で使用する化学センサー類の開発は、主にヨーロッパを中心に進められてきた (Daly *et al.*, 2004)。しかし、海底熱水活動地帯は温度幅が著しく広いので、センサーを使用する環境として苛酷であり、そこでの研究報告例は多くない。

海洋で用いられる化学センサーの原理は、基本的には特定の化学物質に感応する電気化学的デバイス (いわゆる電極) の利用に基づくものである。フレキシブルチューブに電極を封入した医療用 pH 電極を熱水系で使用した報告 (Le Bris *et al.*, 2001), Au, Ag/Ag₂S, ZrO₂ (Y₂O₃) の電極を組み合わせて高温熱水の酸素、硫化水素濃度の定量に成功した報告 (Ding *et al.*, 2001), Au/Hg のような固体電極を用いてボルタンメトリーと組み合わせてカドミウム、銅、亜鉛、マンガン、鉄、硫化物などの現場観測に適用した報告 (Luther *et al.*, 1999) がある。特に、最後の手法は、還元性イオウの化学種分析に利用できることから、化学環境に関するこれまでは得られなかった新しいデータを提供する手法として注目を集めている (Luther *et al.*, 2001a; 2001b)。

海水に電極を直接暴露するのを避けて、選択的に化学物質を透過する膜を組み合わせることも、海洋での化学センサーとして有用である。この方法を応用して、膜上に酵素を固定したバイオセンサーを開発することもできる。現在では、深海で用いることができるメタンセンサーなども市販されていて、ブルーム探査で用いられるようになっている。

3.3. 試料採取装置

熱水活動地帯の化学環境を議論するためには、船上・陸上で化学分析を行なう従来の試料採取法が無用になったわけではない。同じ試料に対して多種の化学成分を分析して、得られたデータを組み合わせて解析することが、地球化学的な研究には不可欠である。これまでの熱水試料は、なるべく多く化学分析することを考えて、1L 前後の容量で採取するのが一般的であった。しかし、そのような試料採取では、その場の化学環境を平均的にならしたデータしか得ることができない上に、多くの観測点での試料採取が難しくなってしまう。対

象とする化学種群を限定して、それに応じた試料採取法の工夫や、少ない量の試料からの分析を精度良く行なうための分析化学が、研究を進める上で鍵となる。

局所的な化学環境を微量試料から明らかにするという発想に基づく初期の例として SIPPER が挙げられる (DiMeo *et al.*, 1999)。これは 10 ml 容量のガラスシリンジをアクリル製の筒の中に保持し、潜水艇からの操作で作動できるように工夫したもので、テフロン微細管 (内径 0.5 mm) を通して採水する。さらに、このシステムを前節に述べたボルタンメトリーによる計測と組み合わせることで、ハオリムシの「さや」の内部の海水の現場分析と試料採取を行なって、その微小な化学環境が明らかにされた報告がある (Di Meo-Savoie *et al.*, 2004)。

低温熱水の流量計測器である Medusa に採水筒を付随させたシステムは、採取試料の化学分析値を熱フラックスと関係づけることができる。低温熱水中の重金属元素の濃度からフラックスを見積もって硫化物マウンドの構成史を考察する研究 (James and Elderfield, 1996) や、低温熱水と高温熱水の組成の比較から海底面直下のみを動く短絡した熱水循環を推定する研究 (Cooper *et al.*, 2000) が報告されている。

ドイツでは潜水艇を用いずに、観測船から大規模な観測・試料採取システムを海底に設置して、ケーブル制御による作業方式が実用化されている。このシステムはハイドロボトムステーション (HBS) と名づけられ、熱水噴出孔や海底面から一定の距離間隔で試料を採取して、熱水活動地帯の化学環境の空間的分布を詳細に記載することを目指している (Halbach *et al.*, 2001)。北フィジー海盆熱水地帯における研究例では、低温熱水の湧出に時間的な変動があることが示され、試料の化学分析の結果と合わせて低温熱水の形成機構について踏み込んだ議論がなされている (Koschinsky *et al.*, 2002)。

長期間にわたって継続する試料採取を目ざして開発されたのが Osmo Sampler である (Jannasch *et al.*, 1994)。飽和食塩水と海水の間に生じる浸透圧を駆動力として、微細管に試料を吸引するという簡単な原理の採水器であるが、電池を必要としないので、長期にわたって安定した作動ができる。試料を吸引する微細管

を十分に長くすることで、1か月から1年といったタイムスケールでの試料採取を可能にした。ほぼ一年間にわたってロイヒ海山熱水系に設置された観測では、マグマ活動の消長に伴った長期的な熱水組成の変動を連続データによって示した (Wheat *et al.*, 2000)。

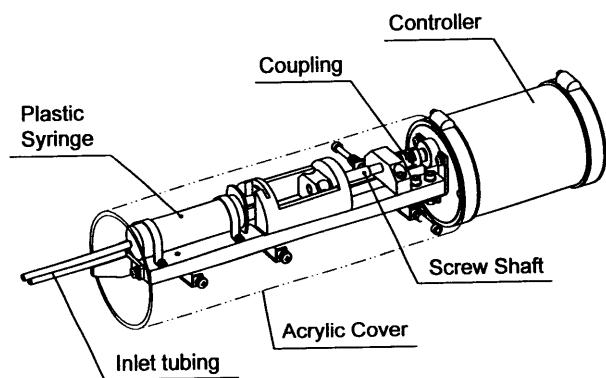


Fig. 2. The SSS "Small Syringe Sampler" (Yamanaka *et al.*, 2001).

4. アーキアン・パーク計画により行われた機器開発

4.1. 試料採取装置の開発

アーキアン・パーク計画においては、まず特定の目的に合わせた試料採取装置の開発を行なった。これは、従来の熱水採水器 (Tsunogai *et al.*, 1994) が汎用性をめざした大掛かりなものであり、多量の試料を濾過して微生物解析に用いる試料を必要とする場合には向いているが、化学環境を詳細に記載する研究には対応できなくなっていたためである。

溶存気体成分を損失なく試料採取することを目的として開発されたのが、多連式ガスタイト海底湧水採取装置 WHATS である (巻頭カラー Fig. 5A (浦辺ら, 2005); 角皆ら, 2003)。一般的な熱水採水器における最大の問題は、採取した試料を船上に持ち帰るまでの圧力低下によって、試料容器内で脱ガスが起り、溶存気体成分が失われ易くなることである。微生物が利用する還元性成分の多く (硫化水素・メタン・水素など) は、このような溶存気体成分であり、これらの濃度を正確に定量することがアーキアン・パーク計画の成否を決め

る重要な課題であった。WHATS は、ステンレス製の耐圧容器の両端に高圧バルブを取り付けて、このバルブを平行移動するアームによって開閉するメカニズムを有している (Fig. 1)。試料容器にポンプを用いて熱水試料を導入した後に、バルブを閉めてしまうので、試料を高圧のまま保持し、発泡させることなく船上に持ち帰ることができる。また、海外で開発されているガスタイト型の採水器 (Seewald *et al.*, 2001 など) は真空びき容器に試料を導入するのに対して、WHATS は時間をかけた試料採取が可能であり、低温熱水の「ゆらぎ」を採取する際に周囲の海水を巻き込んで化学環境を乱してしまうことがない。

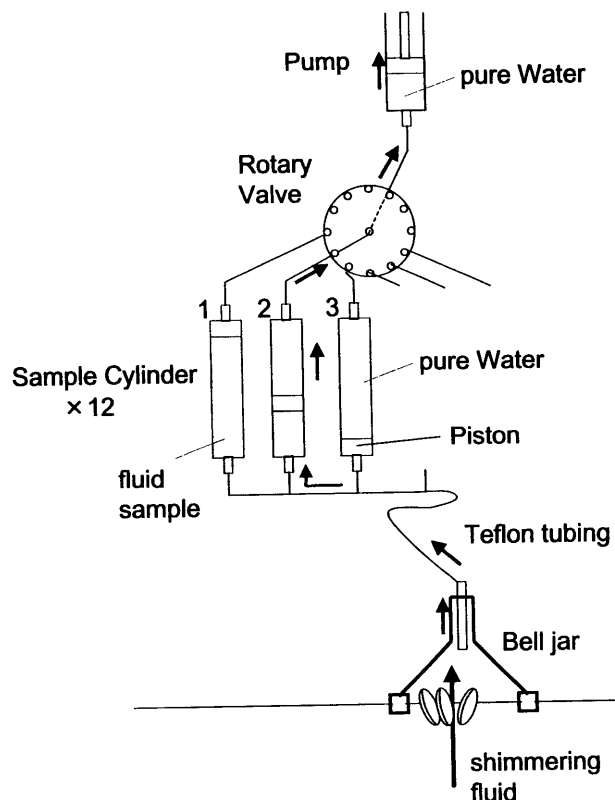


Fig. 3. Schematic diagram of Lotas12 "Low-Temperature Hydrothermal Fluid Accumulated Sampler" (Toki, 2004).

低温熱水地帯における試料採取を目的とした採取装置は、この他にも開発された。最も簡単なものが微量熱水採取装置 SSS である (巻頭カラー Fig. 5B (浦辺ら, 2005))。市販の滅菌済みプラスチックシリンジ (50 ml) をそのまま試料吸引筒として取り付け、そのピストン

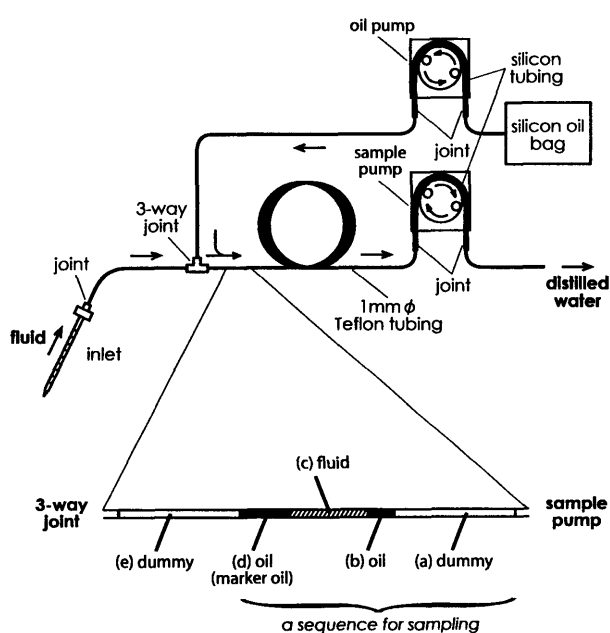


Fig. 4. Schematic diagram of N1 "Periodic sampling system for diffuse flow" (Nakano *et al.*, 2002).

を引っ張りあげることで、シリンジの先につけたテフロン細管から試料をシリンジに導入する (Fig. 2)。作動トリガとしてマグネットスイッチをタイマーと組み合わせ、装置を潜水艇に取り付ける「さや」から抜いた一定時間後に自動的に作動するように設計されている。採水器全体をマニピレーターで操作するので、生物群集内部など局所的な領域を対象とした試料採取に威力を発揮する。

貯留式低温熱水採水装置 Lotas12 は、低温熱水湧出域における海底面上の平均的な化学環境を追跡することを目的として開発された (巻頭カラー Fig. 5C (浦辺ら, 2005); 土岐, 2004)。装置底部に取り付けた 30 cm 四方のベルジャーを海底に伏せて設置し、その中に溜まった海水を一定の時間間隔で採水筒に吸引する。採水筒はピストンによって純水と試料が入る部分が別々になっていて、あらかじめ満たしてあった純水をポンプで吸引することで試料が導入される (Fig. 3)。試料採取量は約 100 ml で、微量成分、特に溶存気体成分の精確な分析ができる。また試料採取回数は最大 12 回であり、時系列データの取得も可能である。

やや長期間にわたる時系列の試料採取を目的として開発されたのが、断続式微量熱水採取装置 N1 である (巻頭カラー Fig. 5D (浦辺ら, 2005); Nakano *et al.*, 2002)。本装置は、数百 m におよぶテフロン細管を試料容器として用いるもので、試料はペリスタポンプによりこのテフロン細管に導入される。試料採取量を 0.1 ml から 1.0 ml 程度に設定して、30 分間隔で採取を繰り返す場合には、数日間の稼動が可能である。試料をテフロン細管導入した後にシリコンオイルが別のポンプで送り込まれ、試料が混じり合うことを防ぐ仕組みになっている (Fig. 4)。

熱水プルームを対象とした試料採取装置として、熱水地帯直上の水塊の物理化学的の性質に関する空間分布を明らかにすることを目的とした潜水艇搭載型熱水プルーム採取システムの開発が行なわれた (巻頭カラー Fig. 5E (浦辺ら, 2005); Shitashima and Maeda, 2002)。ROV ホーマーを使って熱水噴出孔からの相対位置をメートルスケールで決めながら、小型ニスキン採水器を用いてプルーム試料を採取するシステムである。CTD や濁度計などの各種センサーによる連続計測を合わせて、試料採取点でない空間領域の海水の諸性質データをも補完する。

4.2. 連続観測システムの開発

化学環境の連続観測データを得ることの大きな利点は、周期的な変動が見られた場合に、その相関を解析することにより、その変動を起こした要因についての強い制約を与えられることである。特に海底で起こる現象では、地球潮汐や海洋潮汐との関連が注目される。アーキアン・パーク計画では、温度・熱流量・熱水流量などの物理データの連続観測も行なわれており、そこで得られたデータと合わせて考察することで解析が進むことが期待された (田中ら, 2005)。

熱水活動の指標物質として有用なマンガンについて現場化学分析を行ない、連続観測データを得るシステムとして GAMOS が活躍した (巻頭カラー Fig. 5F (浦辺ら, 2005); Okamura *et al.*, 2004)。GAMOS は化学発光を検出器とする連続フロー化学分析システムであり、1995 年ごろから開発が進められおり (Okamura *et*

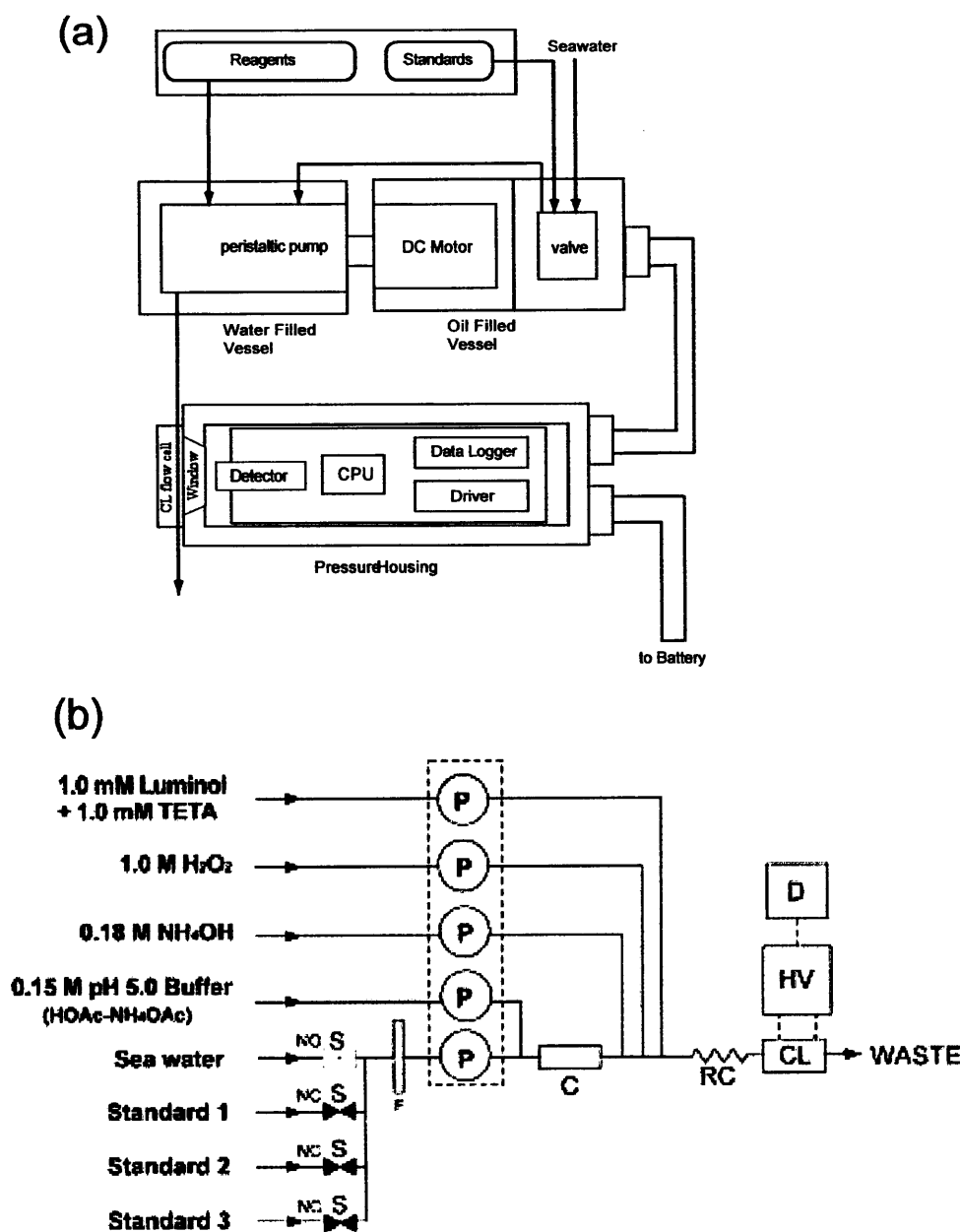


Fig. 5. (a) Schematic diagram of GAMOS “Geochemical Anomalies Monitoring System” (b) Diagram of the flow-through system for Mn(II) determination (Okamura *et al.*, 2001).

al., 2001), いくつかの兄弟機が製作されている。化学発光法による重金属元素の現場分析システムには、感度が高いことと、温度による感度変化が小さい、という利点がある。システムは化学反応部、検出部とデータ記録装置からなり、反応部を被圧とすることで全体のサイズが小型化されている (Fig. 5)。また新世代機では、試料を吸引するためのポンプをペリスタポンプ

からダイアフラムポンプに変更することで、海底での作動時間が飛躍的に長くなった (岡村ら, 2004)。

化学センサー類の開発は、我が国でもアーキアン・パーク計画に先んじて進められてきた。イオン感応性電界効果型トランジスタ (ISFET: Ion Sensitive Field Effect Transistor) を用いた深海用 pH センサ (下島・許, 1998) を使用して、これまでも数多くの熱水域で

観測が展開されている。アーキアン・パーク計画では、潜水艇に搭載されて熱水地帯における pH マッピングが行なわれた (Shitashima and Maeda, 2002)。

深海用酸化還元電位 (Eh) センサは、白金線からなる圧力補償型参照電極と組み合わせて、この電極に対する電位を連続的に測定し、熱水由来の還元性物質を検出するものである。これを CTD パッケージに搭載して熱水プルーム中の酸化還元電位の異常を観測した例 (Johnson *et al.*, 2002)、深海ステーション“マナティー”における 13 か月の酸化還元電位連続観測を行なった例などの実績がある。三つの電極を用いたボルタンメトリーによって、酸化還元電位異常を示すイオンの半定量的に解析する手法の開発も進んでいる。アーキアン・パーク計画では、高温熱水噴出孔の温度と酸化還元電位を同時に連続的に測定するシステムが新たに開発された (巻頭カラー Fig. 5G (浦辺ら, 2005); Nakamura, 2002)。これによって、酸化還元電位の変動と温度の変動の相関について、様々な温度の熱水噴出孔で比較することが可能になった。

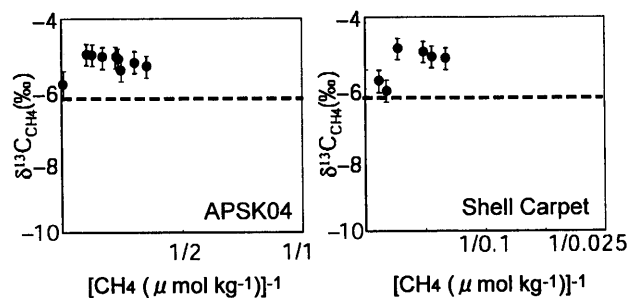


Fig. 6. Chemical and isotopic composition of methane in hydrothermal fluids collected from Suiyo Seamount. Dashed lines represent the isotopic ratio of high temperature fluids and circles show data of low temperature shimmering fluids (Toki, 2004).

4.3. 新たに開発された機器により得られた成果

これまでに紹介した機器類は、アーキアン・パーク計画の中で実施された潜航調査において、潜水艇への搭載あるいは海底への設置が行なわれ、短期・長期の観測あるいは試料採取に用いられている。研究対象は、主に伊

豆小笠原弧の水曜海山のカルデラ底に発達した海底熱水系であった。潜航調査は、ROV“はくよう 2000”(新日本海事) および潜水艇“しんかい 2000”(海洋研究開発機構) によって 2001 年と 2002 年に行なわれた。

採水器による熱水試料採取はカルデラ底に広がる熱水地帯からほぼまんべんなく行われ、高温熱水と低温熱水の化学組成にごくわずかな違いしかないことが判明した。Fig. 6 は溶存するメタンの同位体比と濃度について、両者の関係を比較したものである (土岐, 2004)。高温熱水噴出孔から採取された試料については、採取場所によらずメタン同位体比が ± 0.5 ‰以内で一致しているのに対し (この値を図中では点線で示してある)、低温熱水湧出域において採取された試料には、この値より若干重い同位体比を示すメタンが見出された。図に示された濃度の逆数と同位体比の関係から海水との混合を補正すると、両者の差は 1.2 ‰と見積もられ、この差は低温熱水噴出帯内部での微生物活動によるメタンの生産および消費を反映していると考えられる。試料採取装置を開発し試料処理操作中に起こりうる誤差の発生要因を少なくできたことで、このようなわずかな同位体比組成の違いを検出することが可能になった。

潜水艇搭載型熱水プルーム採取システムにより採取された熱水プルーム試料の化学分析結果 (Fig. 7) からは、プルーム中のそれぞれの化学成分の挙動の違いがうかがえる (Shitashima and Maeda, 2002)。熱水噴出孔からの距離が大きくなるにつれて、すべての熱水由来成分について濃度が減少していたが、保存成分と考えられるケイ酸 (SiO_2) の濃度減少を海水の混合希釈の効果としてみると、二酸化炭素 (CO_2) の濃度減少はほぼ混合希釈で説明できるが、硫化水素 (H_2S) の減少の割合はそれよりも大きい。このことは、熱水の海水との混合希釈過程において、何らかの化学反応により除去されていることを示している。また、カルデラ底面上の熱水プルームの二次元分布を明らかにするために、潜水艇に搭載した pH センサーの測定結果をマッピングしたのが Fig. 8 である。熱水孔が集中する熱水活動域の直上の海域で、pH の低い水塊 (暖色系でしめされている) がパッチ状に分布していた。

低温熱水噴出地帯で行われた化学環境の時系列変動の観測では、海底面直上の化学環境が基本的には高温

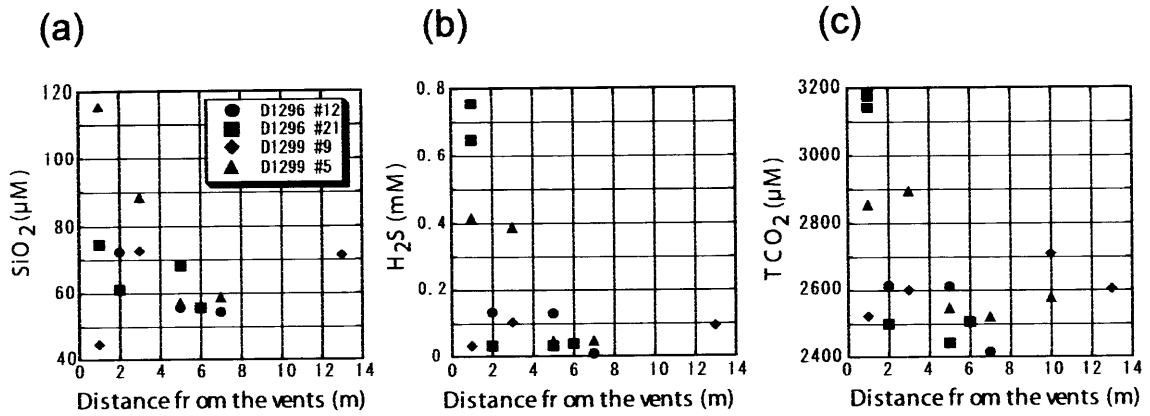


Fig. 7. Concentrations of (a) silica, (b) hydrogen sulfide, and (c) carbon dioxide in the plume samples collected at different distances from a smoker vent in Suiyo Seamount (Shitashima and Maeda., 2002).

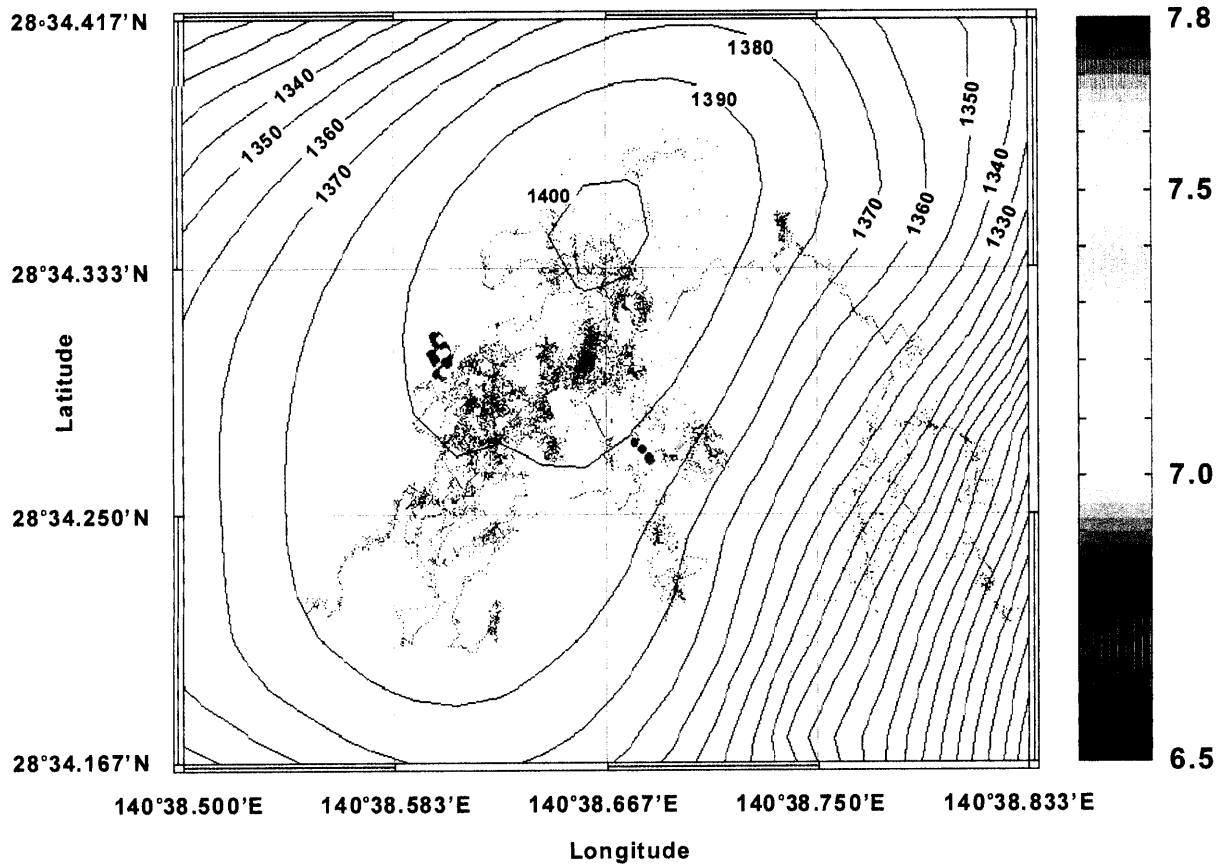


Fig. 8. Mapping of pH anomalies of bottom water above Suiyo Seamount caldera using a pH sensor installed on a submersible (Shitashima and Maeda, 2002).

熱水と海水の単純混合で説明できることが明らかにされた。Fig. 9 に示した GAMOS によるマンガン濃度の

時間変動の観測結果には、設置直後の較正が終了した 11 時以降のほとんどの時間帯において、マンガン濃度

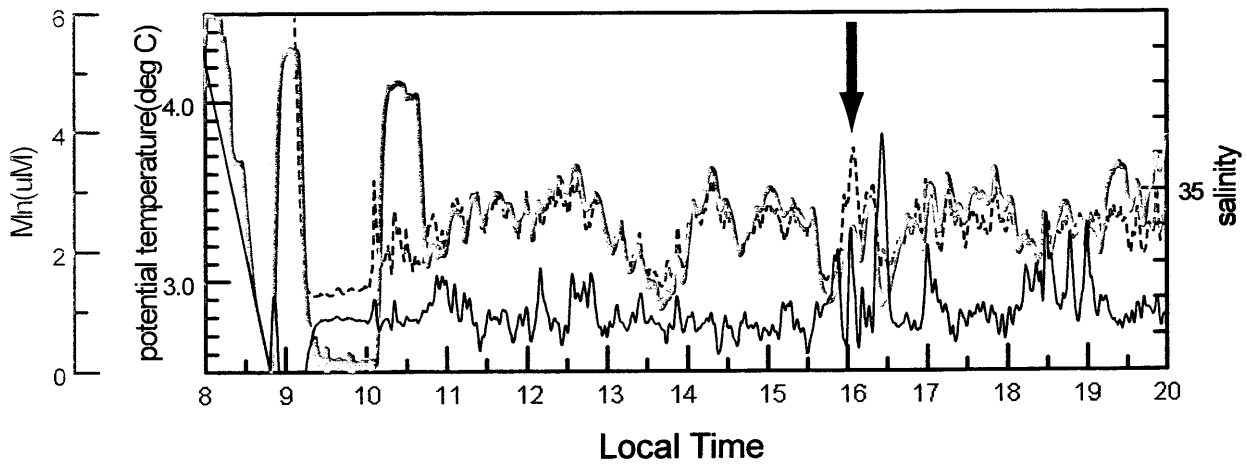


Fig. 9. Time-series variation in manganese concentration (thick line), potential temperature (dashed line), and salinity (thin line) of diffuse flow monitored with GAMOS and CTD at Shell Carpet in Suiyo Seamount (Okamura *et al.*, 2004).

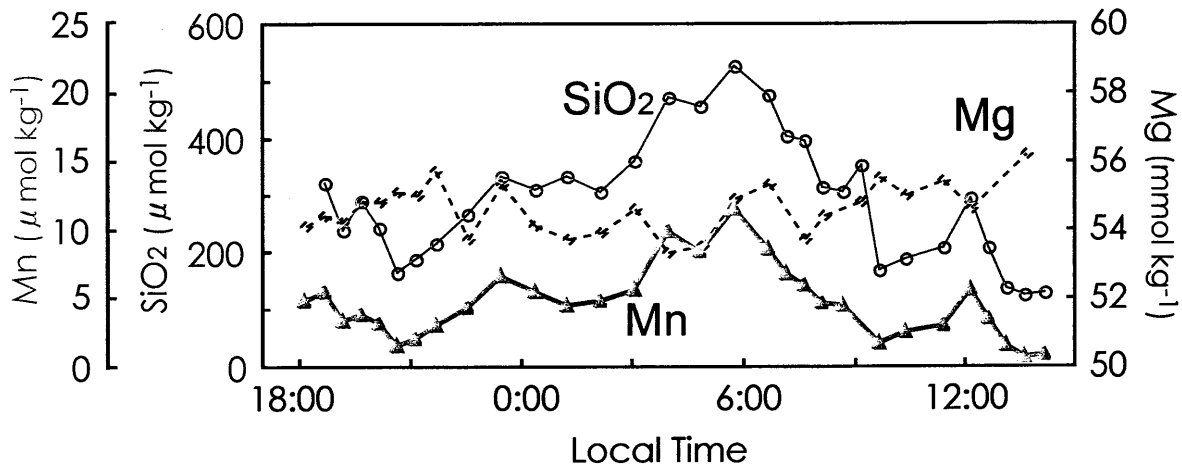


Fig. 10. Time-series variation in silica (thin line), manganese (thick line) and magnesium (dashed line) concentrations of the samples collected periodically with N1 at APSK03 in Suiyo Seamount (Nakano *et al.*, 2002).

(太線)とポテンシャル温度(点線)の良く一致した時間変動が見られている(Okamura *et al.*, 2004)。この温度異常値(熱水の影響のない海水よりどれぐらい温度が高いか)を計算してマンガン濃度異常との比をとると、高温熱水における両者の比にほぼ一致した。このことから、化学環境の時間変動は高温熱水が海水に希釈混合される割合が変動するために起こっていると説明できる。唯一の例外は、矢印で示した16時から16時半に見られた乱れで、この時間帯には顕著に大きな異常が温度にのみ観測されている。さらに、この時間帯では塩分(細線)についても他の時間帯と異なる値を示し

ており、化学的性質が異なる水塊がGAMOSの観測地点を横切ったことが示唆される。Fig. 10に示したN1によるほぼ20時間にわたって時系列に採取された試料の分析結果からも、海底面直上の化学環境が高温熱水と海水の単純混合でほぼ説明できることが示されている(Nakano *et al.*, 2002)。熱水由来成分であるケイ酸、マンガンの濃度が高い時間帯(3時から9時)では、海水に多く含まれる成分であるマグネシウム濃度が低くなっていた。このような化学成分の比をとると、いずれも熱水と海水の混合で説明できる値となっている。

熱水地帯の化学環境における時系列変動の要因を解

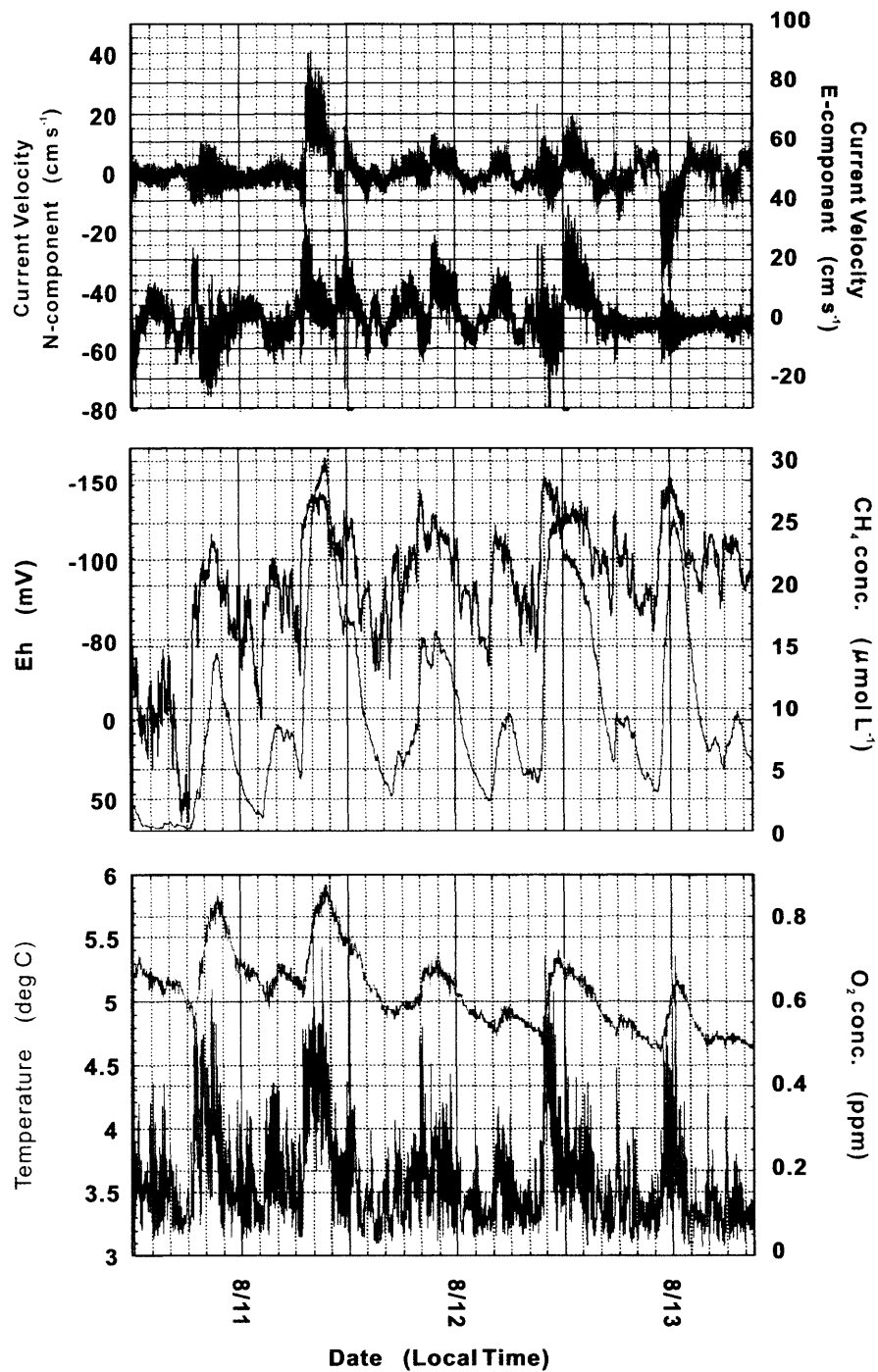


Fig. 11. Time-series variation in bottom water current velocity and in Eh, CH₄ concentration, O₂ concentration and water temperature as observed at AP03 in Suiyo Seamount (Nakamura, 2002).

析するために、多種のセンサー類を物理計測機器に近接設置して観測する観測(海底化学観測ステーション構想)がアーキアン・パーク計画で行なわれた。粒子状物質の

粒径分布 (1.25~250 μ) をレーザー散乱を利用して計測して懸濁態粒子の分布を検知する装置 (Laser In-Situ Scattering and Transmissiometry, LISST), 海水中の

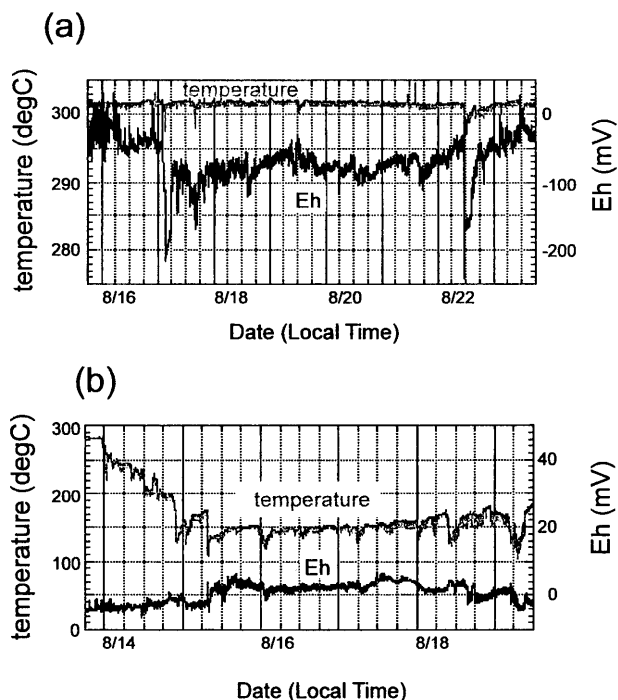


Fig. 12. Time-series variation in temperature and redox potential records (a) at a high temperature vent adjacent to APSK05 and (b) at a medium to low temperature venting at AP03 in Suiyo Seamount (Nakamura, 2002).

メタン濃度 (20 nM~数十 μM) を測定するセンサー、温度・塩分を測定するための CTD センサー、などの連続観測装置が新たに導入開発され、精密圧力計と数 cm s^{-1} の低速まで測定可能な三次元音響流速計とともに水曜海熱水地帯に設置された (巻頭カラー Fig. 5H (浦辺ら, 2005); Nakamura, 2002)。Fig. 11 に観測で得られたデータの一例を示す。この観測によって、海底面直上の化学環境を支配する熱水と海水の混合の割合が、底層流の強弱に伴って変動していることが明瞭に示された (Nakamura, 2002)。この海域で底層流は通常流速 10 cm s^{-1} 以下であるが、しばしば高潮位の数時間後に 40 cm s^{-1} に達する強い南北方向の流れが数時間にわたって観測された。また、この期間に対応して、熱水成分の増加を示す底層水の温度上昇・メタン濃度の上昇・Eh の低下が観測された。このような時間変動は、低温湧出熱水が浮力によって上昇する前に、強い底層

流で発生した乱流により海底面近傍で周辺海水と混合してしまうためだと考えることができる。さらにまた、LISST により観測された粒子状物質分布には、底層流が弱まった時に急速に粒子状物質が沈降したと考えられる変動が観測された。

熱水噴出孔における熱水温度と酸化還元電位の連続測定においては、固体潮汐と関係がある時間変動を見出すことができなかった。Fig. 12 には高温熱水噴出孔 (300°C 程度) とより低温の熱水噴出孔 (100°C 台) における観測の例を示した (Nakamura, 2002)。高温熱水噴出孔では温度はほぼ一定値を保っているのに対して、より低温の熱水噴出では数十 $^\circ\text{C}$ から 150°C におよぶ温度変動を示したが、この変動は周期的ではないようである。酸化還元電位については、両者とも硫化水素と硫酸イオンの反応線に近い 0 mV から -100 mV 付近の値を持ち、温度変動に伴った変動が見られた。ただし、より低温 (100°C 台) の熱水は温度の低下と酸化還元電位の上昇と海水の混合を示唆する変動を示すが、高温 (300°C 度付近) の熱水は温度と酸化還元電位の低下が同時に起こっていた。

これまで述べた連続観測の結果に基づいて、水曜海山の熱水活動地帯の海底面における化学環境について、以下のようなイメージを考えることができる。

- 1) 海底面直上の化学環境は、基本的には熱水と海水の混合によって説明できる。
- 2) 熱水と海水の混合ぐあいを左右する因子は底層流であり、潮汐ではない。底層流が優勢な時間帯には、熱水が上昇することができず、海底面直上での混合が進む。
- 3) 海底面下で何らかの反応を経て化学組成が変化した、いわゆる「低温熱水」を水曜海山で検出することは難しい。わずかに限定された場所でのみ、メタンの同位体比異常などに、その兆候を見ることができるにとどまる。

5. 今後の展開

以上、熱水地帯の化学環境を明らかにすることを目的とした様々な機器開発について、諸外国および我が

国の研究の進展を概観した。熱水活動と微生物活動との関連を解明するというアーキアン・パーク計画全体の目標から考えると、我々のグループが行った機器開発は必ずしも要求に応える段階に達しているとは言えない。しかしながら、技術的な発展の余地はまだ多くあり、アイデアと工夫によって飛躍的な研究の進展が期待できる。本節では今後の展開について少し考えてみたい。

第一に、これまでには実現できなかった化学種の現場分析システムへの挑戦があげられる。質量分析計を水中で作動させる試みは、既に幾つか行なわれており (Short *et al.*, 2001; Hemond and Camilli, 2002), いずれも浅海での作動に挑戦している段階である。質量分析は真空系で行なうので、圧力差が大きい深海での作動には多くの困難があると思われる。しかし、微生物が利用する化学成分について、その同位体比分析が現場で可能になれば、多くの新知見が得られることは間違いない。またラマン分光計を海底で作動させる試み (Battaglia *et al.*, 2004) も報告されており、硫酸イオン、炭酸イオン、硝酸イオンの分析が試みられている。

第二に、連続観測においては観測期間の長期化が急速に進むと思われる。この目的のためには、電力と試薬の消費量を削減することが鍵となる。省電力のポンプの開発はこの両者を解決するために有効であり、この点でオスモポンプは非常に優れている。既にオスモポンプを利用して試料採取と現場分析を同時に行なうシステムが開発されており、これを用いた1年間にわたる鉄濃度の連続観測が報告されている ((Chapin *et al.*, 2002)。また、大きなブレーク スルーをもたらす可能性が高いのは、分析ラインのマイクロチップ化である。近年では、発光器・検出器・光ファイバなどがマイクロ化したものが実用段階に達しており、このような技術を利用して装置の小型化や感度や選択性を非常に高いものとするのが可能になってきた。深海底での利用につなげることができれば、今までは考えられなかったシステムの構築が可能になると期待できる。

深海底での現場観測・試料採取技術は、海底熱水系における研究だけがモチベーションではない。近年、国際海底掘削計画においても、掘削孔を利用した長期観測が数多く提案されるようになってきた。また、陸地

と海底ケーブルでつながれた大規模な海底観測システムの展開も、幾つか提案がなされている。海底下のダイナミックな動きを追跡するためには、こうした連続観測が必要であることは多くの科学者が認識しているところであり、この方面の技術開発はさらに進むことが期待される。

謝辞

本報文で紹介したアーキアン・パーク計画による機器開発は、これに携わったメーカー各社の方々との議論と試行錯誤の繰り返しによって初めて進展したものです。著者一同、関係者の皆様にあつくお礼を申し上げます。また海域における機器の運用・設置回収には、無人潜水艇“はくよう 2000”とその母船“新世丸”，“新竜丸”，ならびに、潜水艇“しんかい 2000”，無人潜水艇“ドルフィン 3K”とその母船“なつしま”，の潜航チームおよび乗組員の皆様にご尽力いただきました。ここに記して感謝いたします。アーキアン・パーク計画による機器開発は、文部科学省科学技術振興調整費研究課題：海底熱水系における生物・地質相互作用の解明に関する国際共同研究によって行われたものです。

References

- Battaglia, T. M., E. E., Dunn, M. D. Lilley, J. Holloway, B. K. Dable, B. J. Marquardt, and K. S. Booksh (2004): Development of an *in situ* fiber optic Raman system to monitor hydrothermal vents. *Analyst*, **129**, 602–606.
- Chapin, T. P., H. W. Jannasch, and K. S. Johnson (2002): *In situ* osmotic analyzer for the year-long continuous determination of Fe in hydrothermal systems. *Anal. Chim. Acta*, **463**, 265–274.
- Chin, C., S., K. H. Coale, V. A. Elrod, K. S. Johnson, G. J. Massoth, and E. T. Baker (1994): *In situ* observations of dissolved iron and manganese in hydrothermal vent plumes, Juan de Fuca Ridge. *J. Geophys. Res.*, **99**, 4,969–4,984.
- Coale, K. H., C. S. Chin, G. J. Massoth, K. S. Johnson, and E. T. Baker (1991): *In situ* chemical mapping of dissolved iron and manganese in hydrothermal plumes. *Nature*, **352**, 325–328.
- Cooper, M. J., H. Elderfield, and A. Schultz (2000): Diffuse hydrothermal fluids from Lucky Strike hydrothermal vent field: Evidence for a shallow conductively heated system. *J. Geophys. Res.*, **105**, 19,369–19,375.

- Daly, K. L., R. H. Byrne, A. G. Dickson, S. M. Gallagher, M. J. Perry, and M. K. Tivey (2004): Chemical and biological sensors for time-series research: Current status and new directions. *Mar. Tech. Soc. J.*, **38**, 121–143.
- Di Meo, C. A., J. R. Wakefield, and S. C. Cary (1999): A new device for sampling small volumes of water from marine micro-environments. *Deep-Sea Res. I*, **46**, 1,279–1,287.
- Di Meo-Savoie, C. A., G. W. Luther III, and S. C. Cary (2004): Physiochemical characterization of the microhabitat of the epibionts associated with *Alvinella pompejana*, a hydrothermal vent annelid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 2,055–2,066.
- Ding, K., W. E. Seyfried Jr, M. K. Tivey, and A. M. Bradley (2001): *In situ* measurement of dissolved H₂ and H₂S in high-temperature hydrothermal vent fluids at the Main Endeavour Field, Juan de Fuca Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **186**, 417–425.
- Floch, J., S. Blain, D. Birot, and P. Treguer (1998): *In situ* determination of silicic acid in sea water based on FIA and colorimetric dual-wavelength measurements. *Anal. Chim. Acta*, **377**, 157–166.
- Gamo, T., H. Sakai, E. Nakayama, K. Ishida, and H. Kimoto (1994): A submersible flow-through analyzer for *in situ* colorimetric Measurement down to 2000 m depth in the ocean. *Anal. Sci.*, **10**, 843–848.
- Halbach, P., E. Holzbecher, A. Koschinsky, W. Michaelis, and R. Seifert (2001): Deep-sea hydrothermal microplume generation – A case study from the North Fiji Basin. *Geomar. Lett.*, **21**, 94–102.
- Hales, B., L. Burgess, and S. Emerson (1997): An absorbance-based fiber-optic sensor for CO₂(aq) measurement in porewaters of sea floor sediments. *Mar. Chem.*, **59**, 51–62
- Hemond, H. and R. Camilli (2002): NEREUS: Engineering concept for an underwater mass spectrometer. *Trends Anal. Chem.*, **21**, 526–533.
- James, R. H. and H. Elderfield (1996): Chemistry of ore-forming fluids and mineral formation rates in an active hydrothermal sulfide deposit on the Mid-Atlantic Ridge. *Geology*, **24**, 1,147–1,150.
- Jannasch, H. W., K. S. Johnson, and C. M. Sakamoto (1994): Submersible osmotically pumped analyzers for continuous determination of nitrate *in situ*. *Anal. Chem.*, **66**, 3,352–3,361.
- Johnson, K. S., C. L. Beehler, C.M. Sakamoto-Arnold, and J. J. Childress (1986a): *In situ* measurements of chemical distribution in a deep-sea hydrothermal vent field. *Science*, **231**, 1,139–1,141.
- Johnson, K. S., C. L. Beehler, and C. M. Sakamoto-Arnold (1986b): A submersible flow analysis system. *Anal. Chim. Acta*, **179**, 245–257
- Johnson, K. S., J. J. Childress, R. R. Hessler, C. M. Sakamoto-Arnold, and C. L. Beehler (1988): Chemical and biological interactions in the Rose Garden hydrothermal vent field, Galapagos spreading center. *Deep-Sea Res.*, **35**, 1,723–1,744.
- Johnson, K. S., C. M. Sakamoto-Arnold, and C. L. Beehler (1989): Continuous determination of nitrate concentrations *in situ*. *Deep Sea Res.*, **I 36**, 1,407–1,413.
- Johnson, H.P., S. L. Hautala, M. A. Tivey, C. D. Jones, J. Voight, M. Pruis, I. Garcia-Berdeal, L. A. Gilbert, T. Bjokland, W. Fredericks, J. Howland, M. Tsurumi, T. Kurokawa, K. Nakamura, K. O'Connell, L. Thomas. S. Bolton, and J. Turner (2002): Survey studies hydrothermal circulation on the Northern Juan de Fuca Ridge. *EOS, Trans. Am. Geophys. Union*, **83**, 73–79.
- Klinkhammer, G. P. (1994): Fiber optic spectrometers for *in-situ* Measurements in the oceans : the ZAPS Probe. *Mar. Chem.*, **47**, 13–20.
- Koschinsky, A., R. Seifert, P. Halbach, M. Bau, S. Brasse, L. M. De Carvalho, and N. M. Fonseca (2002): Geochemistry of diffuse low-temperature hydrothermal fluids in the North Fiji Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 1,409–1,427.
- Le Bris, N., P.-M. Sarradin, D. Birot, and A.-M. Alayse-Danet (2000): A new chemical analyzer for *in situ* measurement of nitrate and total sulfide over hydrothermal vent biological communities. *Mar. Chem.*, **72**, 1–15.
- Le Bris, N; P.-M. Sarradin, and S. Pennec (2001): A new deep-sea probe for *in situ* pH measurement in the environment of hydrothermal vent biological communities. *Deep-Sea Res. I*, **48**, 1,941–1,951.
- Luther III, G. W., C. E. Reimers, D. B. Nuzzio, and D. Lovalo (1999): *In Situ* Deployment of voltammetric, potentiometric, and amperometric microelectrodes from a ROV to determine dissolved O₂, Mn, Fe, S(–2), and pH in porewaters. *Environ. Sci. Tech.*, **33**, 4,352–4,356.
- Luther III, G. W.; T. F. Rozan, M. Taillefert, D. B. Nuzzio, C. Di Meo, T. M. Shank, R. A. Lutz, and S. C. Cary (2001a): Chemical speciation drives hydrothermal vent ecology, *Nature*, **410**, 813–816.
- Luther III, G. W., B. T. Glazer, L. Hohmann, J. I. Popp, M. Taillefert, T. F. Rozan, P. J. Brendel, S. M. Theberge, and D. B. Nuzzio (2001b): Sulfur speciation monitored *in situ* with solid state gold amalgam voltammetric microelectrodes: polysulfides as a special case in sediments, microbial mats and hydrothermal vent waters. *J. Environm. Monitor.*, **3**, 61–66.
- Massoth, G. J., E. T. Baker, R. A. Feely, J. E. Lupton, R. W. Collier, J. F. Gendron, K. K. Roe, S. M. Maenner, and J. A. Resing (1998): Manganese and iron in hydrothermal plumes resulting from the 1996 Gorda Ridge Event. *Deep-Sea Res. II*, **45**, 2,683–2,712.

- Nakamura, K. (2002): Tidal bottom current modulation of chemical environment in the Suiyo hydrothermal site in the Izu-Ogasawara (Bonin) Arc. *AGU Fall Meeting, EOS Trans. AGU*, **83(47)**, Fall Meet. Suppl., Abstract V72A-1303.
- Nakano, A., K. Okamura, and J. Ishibashi (2002): Periodic sampling of diffuse flow to monitor chemical fluctuation. *AGU Fall Meeting, EOS Trans. AGU*, **83(47)**, Fall Meet. Suppl., Abstract V72A-1302.
- Okamura, K. H. Kimoto, K. Saeki, J. Ishibashi, H. Obata, M. Maruo, T. Gamo, E. Nakayama, and Y. Nozaki (2001): Development of a deep-sea *in situ* Mn analyzer and its application for hydrothermal plume observation. *Mar. Chem.*, **76**, 17-26.
- Okamura, K., K. Yanai, Y. Sohrin, and H. Kimoto (2003): Development of a deep-sea *in-situ* chemical analyzer for Mn, Fe and alkalinity using flow-through analysis. *EOS Trans AGU*, **84**, OS32E-OS301.
- 岡村 慶, 畑中 弘, 宗林 由樹 (2004): マイクロ・ダイアフラムポンプを用いた海水中マンガンの現場フロースルー式分析法の微量分析化及び省電力化. *分析化学*, **53**, 331-337.
- Okamura, K., H. Hatanaka, H. Kimoto, M. Suzuki, Y. Sohrin, E. Nakayama, T. Gamo, T., and J. Ishibashi (2004): Development of an *in situ* analyzer using micro-diaphragm pump and its application for time series observation in a hydrothermal field at Suiyo seamount. *Geochem. J.*, **38**, 635-642.
- Serra, G., A. Schirone, and R. Boniforti (1990): Fibre-optic pH sensor for sea-water monitoring using a single dye. *Anal. Chim. Acta*, **232**, 337-344.
- Seewald, J.S., Doherty, K.W., Hammar, T.R., and Loberatore, S.P. (2001) A new gas-tight isobaric sampler for hydrothermal fluids. *Deep-Sea Res. I*, **49**, 189-196.
- 下島 公紀, 許 正憲 (1998): 化学センサの海洋学への適用 - ISFET を用いた深海用 pH センサの開発. *地球化学*, **32**, 1-11.
- Shitashima, K. and Y. Maeda: (2002): Geochemistry of hydrothermal plume in the Suiyo Seamount Caldera. *EOS Trans. AGU*, **83 (47)**, Fall Meeting, Abstracts, V72A-1299.
- Short, R. T., D. P. Fries, M. L. Ker, C. E. Lembke, S. K. Toler, P. G. Wenner, and R. H. Byrne (2001): Underwater mass spectrometers for *in situ* chemical analysis of the hydrosphere. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, **12**, 676-682.
- 田中 明子, 木下 正高, 浦辺 徹郎 (2005): 海底熱水系の物理環境パラメータの時間変動モニタリング - 水曜海カルデラ海底熱水域における例 -. *海の研究*, **14**, 177-186.
- Tapp, M., K. Hunter, K. Currie, and B. Mackaskill (2000): Apparatus for continuous-flow underway spectrophotometric measurement of surface water pH. *Mar. Chem.*, **72**, 193-202
- 土岐 知弘 (2004): Geochemical studies on the origin of methane in crustal fluids using carbon isotopes of methane and carbon dioxide as tracers. 博士論文 (北海道大学).
- Tsunogai, U., J. Ishibashi, H. Wakita, T. Gamo, K. Watanabe, T. Kajimura, S. Kanayama, and H. Sakai (1994): Peculiar features of Suiyo Seamount hydrothermal fluids, Izu-Boni Arc: differences from subaerial volcanism. *Earth Planet Sci. Lett.*, **126**, 289-301.
- 角皆 潤, 土岐 知弘, 中山 典子, 蒲生 俊敬, 加藤 博之, 金子 将 (2003): 潜水調査船用多連式ガスタイト海底湧水採取装置の開発. *地球化学*, **37**, 101-109.
- 浦辺 徹郎・丸山 明彦・丸茂 克美・島 伸和・石橋 純一郎 (2005): 「アーキアン・パーク計画」が明らかにしたもの, *海の研究*, **14**, 129-137.
- Wheat, C. G., H. W. Jannasch, J. N. Plant, C. L. Moyer, F. J. Sansone, and G. M. McMurtry (2000): Continuous sampling of hydrothermal fluids from Loihi Seamount after the 1996 event. *J. Geophys. Res.*, **105**, 19,353-19,367.
- 山中 寿朗, 石橋 純一郎, 中野 綾子, 梅木 優子, 橋本 惇 (2001): 鹿児島湾「たぎり」海底熱水活動およびサツマハオリムシ化学合成生物群集生息環境の地球化学的研究. *JAMSTEC 深海研究*, **19**, 9-14.

Development of Sampling Devices and Monitoring Systems to Study the Geochemical Environment within Active Hydrothermal Fields

Jun-ichiro Ishibashi [†], Ko-ichi Nakamura [‡], Kei Okamura ^{**},
Kiminori Shitashima ^{††}, Tomohiro Toki ^{‡‡}, and Urumu Tsunogai ^{*}

Abstract

The geochemical environment within active hydrothermal fields varies greatly, reflecting mixing of hydrothermal fluid and ambient cold seawater. Because chemosynthetic microorganisms utilize both reductive species in hydrothermal fluid and oxidants in seawater, description of the geochemical environment should provide important clues to activities of the microbiosphere within the hydrothermal fields. Specific devices have been developed to collect samples in order to study geochemical gradients in detail. Moreover, *in situ* chemical analyzers and chemical sensors for oceanographic use have made significant progress in monitoring time-series variations in the geochemical environment. During the Archaean Park Project (2000–2005), several instruments were developed and deployed in the Suiyo Seamount hydrothermal field. The results demonstrate that the geochemical environment above the seafloor in the active hydrothermal sites is strongly affected by bottom currents.

Key words: *in situ* chemical analyzers, chemical sensors,
hydrothermal fluid sampler, sub-vent microbial biosphere

(Corresponding author's e-mail address: ishi@geo.kyushu-u.ac.jp)
(Received 1 December 2004; accepted 1 February 2005)
(Copyright by the Oceanographic Society of Japan, 2005)

[†] Faculty of Science, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

[‡] Institute of Geology and Geoinformation, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8567, Japan

^{**} Division of Environmental Chemistry, Institute for Chemical Studies, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

^{††} Environment Science Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry, 1646 Abiko, Abiko 270-1194, Japan

^{‡‡} Division of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, Hokkaido University, N10W8 Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

Present address: Ocean Research Institute, The University of Tokyo, 1-15-1 Minamidai, Nakano-ku, Tokyo 164-8639, Japan

^{*} Division of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, Hokkaido University, N10W8 Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan