

令和 4 年 6 月 29 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H01993

研究課題名（和文）下部地殻-上部マントルにおける蛇紋岩化作用による新有機物圏の形成

研究課題名（英文）Formation of new organic matter sphere by serpentinization in lower crust and upper mantle

研究代表者

三瓶 良和 (Sampei, Yoshikazu)

島根大学・学術研究院環境システム科学系・教授

研究者番号：00226086

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,100,000円

研究成果の概要（和文）：地下有機物圏・バクテリア圏の新たな未解明フロンティアである地下超深部（下部地殻～上部マントル）で生成される無機起源有機物に関して、中部地方から中国地方に帯状に点在する蛇紋岩化した超塩基性岩類168試料および国際深海科学掘削計画39試料の有機地球化学的分析・解析を行った。その結果、地下深部において炭酸塩炭素の一部が有機炭素になったこと、地下の深い場所で無機起源有機物は生成され、その後浅いところに上昇し熱水変質を受けて有機物の多くは分解したこと、海嶺系の浅い地下においては生成された無機起源有機物はほとんどがすぐにバクテリアに利用されていること、などが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地下深部における蛇紋岩化作用では水素が発生するだけでなく、無機のプロセスで有機物が生成されること、およびそれらはすぐにバクテリアによって利用されることが分った。地球生命が誕生する38億年よりも前にはバクテリアはいなかったため、蛇紋岩化作用がつくる有機物は生命の起源の材料の一部としてどんどん多くなっていった可能性がある。また、地球の炭素循環の観点からは、地球内部において還元された炭素を増やすシステムを形成していると理解され、熱エネルギーを化学結合エネルギーに変換して地球内部にエネルギーを貯蔵する場を形成していると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Organic geochemical analysis and characterization of 168 samples of serpentinized ultramafic rocks in the Chubu and Chugoku regions, Japan and 39 samples from the IODP, were conducted to investigate organic matter inorganically generated in the ultra-deep underground (lower crust to upper mantle), a new frontier in the organic and bacterial phases of the subsurface. The results indicate that a part of carbonate carbon was converted to organic carbon in the deep area, that organic matter was generated in the deep subsurface, that most of the organic matter was decomposed by hydrothermal alteration in the shallow subsurface, and that most of the organic matter was immediately used by bacteria in the shallow subsurface of the ridge system.

研究分野：有機地球化学

キーワード：蛇紋岩 有機物 付加体 中央海嶺 バクテリア 超塩基性岩 炭化水素 Rock Eval

1. 研究開始当初の背景

地球の有機物圏は表層～上部地殻に限られるとこれまでは思われていた。しかし近年、蛇紋岩化作用に伴って発生する H₂ の意義が見直され (野坂, 2012; Lang et al., 2012; Boschetti et al., 2013 など), 地球有機物圏は下部地殻～上部マントル域に飛躍的に広がろうとしている。その発見はバクテリア活動のエネルギー源となる H₂ の深部分布による生物地球化学的視点から始まったが、それに伴ってメタンおよびプロパン以上の無機起源中鎖炭化水素も見つかり、地球内部炭素循環の理解の大幅な変更が求められている。それら超深度炭化水素・有機物は濃度的には希薄だが地球規模での総量は膨大だからである。

蛇紋岩化作用による水素の発生は、生命の起源の場として 2007 年から東京工業大学のチームによって注目されてきた (Suda et al., 2014)。一方、地下有機物圏の拡大と無機起源炭化水素の形成場としての蛇紋岩化作用に関する研究は 2015 年の Exp. 357: Atlantis Massif における IODP コア掘削によって活性化された。これらの視点はいずれも超深度バクテリアの出現とその拡大および生命の起源への関わりという観点であった。大西洋中央海嶺の Lost City でフィッシャートロプシュ (FT) 反応起源として報告されたプロパンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は -13 ~ -16‰ 程度と重くマーキングされ (Proskurowski et al., 2008; Lang et al., 2012), 地下深部でバクテリアがそれらを利用すれば地下生物圏もまた超深度域に高密度で広がる可能性が指摘されている。

2. 研究の目的

本研究では新たな未解明フロンティアである地下超深部 (下部地殻～上部マントル) で生成される有機物の熱分解特性、濃度、炭素の起源、炭化水素生成プロセス等についての解明を行うことを目的とした。

特に、日本に代表される付加体での蛇紋岩化作用に伴う有機物生成の意義を明らかにするため、中部地方から中国地方に帯状に点在する蛇紋岩化した超塩基性岩類 (大江山オフィオライト相当岩体) に着目した。我々がこれまで用いてきた有機地球化学的手法を下部地殻～上部マントルの超塩基性岩に拡大して適用することで、新たな炭化水素生成システムとその超深部有機物ワールドを知る手がかりとした。蛇紋岩化作用に伴って下部地殻～上部マントル由来岩石中に形成された有機物およびその地下バクテリア活動圏の特徴と濃度および周辺堆積岩・堆積物有機物の混入の影響を明らかにし、新たな新地下圏炭化水素と炭素循環の実態を解明する新知見を得ることを目指した。さらに本研究では、蛇紋岩試料については世界でまだ適用されていないロックエバル分析 (フリー炭化水素 S1 と熱分解で発生する炭化水素 S2 を測定できる機器) を用い、蛇紋岩有機物の新たな分類を行うことを目的とした。

解明の最終的視点は、abiotic 起源有機物 (無機的なフィッシャートロプシュ (FT) 反応生成炭化水素) と biotic 起源有機物 (石油炭化水素, バクテリア有機物, 沈み込み帯起源有機物など) の組成と量的レベル、およびそれらの関係を明らかにすることである。

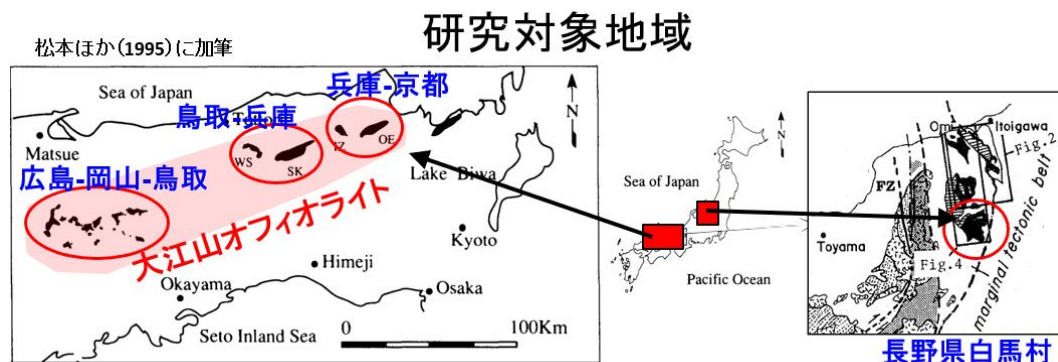
3. 研究の方法

【試料】

海嶺下のマントルはレールゾライトが多く、島弧下のマントルはハルツバージャイトが多いことが知られているため、大西洋中央海嶺の IODP Expedition 357 (Atlantis Massif) 試料に対して、島弧沈み込み帯の代表的超塩基性岩として、Cr に富む中国地方に分布するハルツバージャイト優勢岩とそれが変質した蛇紋岩を対象とした。花崗岩帯に遠い非接触変成部では、原岩のアンチゴライトも存在した。また、その東方延長上にある兵庫県-京都府の大江山オフィオライトも加えた。一方、長野県白馬八方地域では含 H₂ 熱水を発生させている超塩基性岩体があり、この地域は蛇紋岩化によって pH=11 を超える強アルカリ温泉を有しメタンを含むことが知られているため (Suda et al., 2014), 白馬村の蛇紋岩も対象とした。IODP Expedition 357 (Atlantis Massif) により採取された試料はいずれも変質した細粒物中に数 mm ~ 1cm の岩片集合体として得られた。内訳は蛇紋岩優勢岩 21 試料, 蛇紋岩-かんらん岩優勢岩 3 試料, かんらん岩優勢岩 2 試料, タルク等優勢岩 2 試料, 玄武岩優勢岩 8 試料, 炭酸塩岩優勢岩 3 試料である。

地表露頭試料は、2019-2021 年度の 3 年間で広島県庄原市・岡山県新見市・真庭市・鳥取県日野町-若桜町-八頭町・兵庫県養父市-豊岡市-京都府福知山市-宮津市-舞鶴市・長野県白馬村で地質調査を行い蛇紋岩を中心に斑レイ岩を含む 168 試料を採取した。内訳は、2019 年度は飛騨外縁構造帯の長野県白馬村八方尾根東-岩岳山南地域 (中部山岳国立公園は含まれず、その外側東方の地域) で 52 試料 (6/29, 6/30, 7/1, 9/8, 9/9, 9/10) および三郡帯の中国地方中部地域鳥取県日南町多里三坂・広島県庄原市白滝山-道後山・岡山県新見市神郷高瀬-足立で 41 試料 (5/5, 9/5, 9/16, 10/6, 10/20), 2020 年度は三郡帯の東縁に位置する岡山県真庭市滝の上地域と田口地域において 18 試

料 (9/3,9/4,9/8,9/9), 2021 年度は鳥取県若桜町-八頭町で 13 試料 (10/7), 大江山オフィオライトの兵庫県養父市で 20 試料 (10/5), 京都府福知山市-宮津市-舞鶴市で 17 試料 (10/6), 兵庫県豊岡市但東町正法寺で 7 試料 (10/6) である。



【分析方法】

岩石記載と薄片観察を行った後、有機物抽出等試料前処理、CHNS元素分析、GC-MS分析、ロックエバル分析を行い、IODP試料では $\delta^{13}\text{C}$ 分析の依頼分析のみを行った。バルクCHNS元素分析 (FISONS EA1108を使用) は約10mgをスズコンテナに分取しTC (total carbon) を測定し、並行して銀コンテナに分取して1mol/l-HClを滴下した後、約50分間加熱して乾燥した試料で得た炭素をTOC (total organic carbon) とした。

本分析の特徴は、蛇紋岩試料に対して初めてロックエバル分析 (Rock Eval 6を使用) を適用したことに加えて、新規的方法である三段階脂質成分抽出を行ったことである。具体的な抽出方法は、第一段階では「鉱物粒子外側・開放系岩石クラックに存在する、主に異地性の有機物 (バクテリア有機物を含む)」の抽出物、第二段階は「鉱物粒子外側・開放系岩石クラックに存在する、主に異地性と現地性の有機物の有機物 (バクテリア有機物を含む)」の抽出物、第三段階は「鉱物粒子内部・閉鎖系岩石クラックに存在する有機物 (マントル起源有機物を含む)」の抽出物を対象とした。第一回目抽出は、まず粗粉碎を行い1cm大のロックチップにジクロロメタン+メタノール溶液 (9+1) を加え、約30分超音波抽出、約100回攪拌後1日静置、約100回攪拌、上澄みを分取濃縮しヘキサンで抽出して100 μl とし分画せずのうち1 μl を測定した。第二回目抽出は、第一段階抽出後、ロックチップを鉄乳鉢で1mm大に粗く砕き、一回目と同様に超音波抽出を行った。第三回目抽出は、第二段階抽出後、岩石試料を鉄乳鉢で粉末化し、60 $^{\circ}\text{C}$ ソックスレー抽出48時間を行った。

4. 研究成果

- (1) 岩石の薄片観察では粒状磁鉄鉱が多く確認され、 H_2 を発生させた証拠と考えられる。いわゆる TOC (total organic carbon) 濃度多くが 0.1% 程度であり、0.2% 程度の炭酸塩炭素が伴われたが、両者の関係は明瞭ではなく、負の相関を示す地域もあった。炭酸塩炭素の一部が TOC になった可能性がある。
- (2) $\text{S1}+\text{S2}$ 値は、0.01 ~ 0.8mgHC/g 検出された。 $\text{S1}+\text{S2}$ 値は広島-岡山-鳥取県西部グループで高く、次いで長野県で高く、鳥取県東部-兵庫県西部グループと兵庫県東部-京都府グループでは 0.1mgHC/g 以下の低い値を示した。このように世界で初めてロックエバル分析を蛇紋岩に適用した結果、蛇紋岩有機物の新たな分類を行うことができた。ケロジェン様の炭質物の起源については、炭化水素の無機的生成プロセスに伴うものが考えられる。例えば、無機的重合反応による Fischer-Tropsch 反応での直鎖炭化水素の生成 ($n\text{CO} + (2n + 1)\text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$) は 220-350 $^{\circ}\text{C}$ 、10-100atm で良く進むことが知られている (例えば、Anderson, 1984)。地下の深いところでは更に圧力が高いので、その後さらに重合が進みケロジェン様の炭質物が無機的に形成され、それをバクテリアが食した可能性が高い。
- (3) $\text{S1}+\text{S2}$ 値は、地下数十 km の深部で生成される高圧型のアンチゴライトが多いもので高く、数 km の浅部で生成されるリザ-ダイトとサポナイトが多いもので低かった。このことは地下深部で炭化水素およびそれを側鎖にもつ有機物が形成されていることを示唆する。一方、 T_{max} は 400-450 $^{\circ}\text{C}$ と 550-600 $^{\circ}\text{C}$ 付近の二つのピークが多くの試料から確認され、後者が大きいものはリザ-ダイトとサポナイトが多く含まれた。このことは、地下数十 km の深い場所で無機起源有機物は生成され、数 km の浅いところに上昇した段階で熱水変質を受けて有機物の多くは分解したことを示唆している。

- (4) *n*-アルカンは、鉱物粒子の外側にプリスタンとフィタンが含まれ、中側からも僅かに検出された。例えば長野県白馬八方 20190909-4 試料では、抽出 1 回目の岩石表面・鉱物外部では高分子側の奇数優位性が顕著で UCM を伴っているため、周辺からのビューメン(石油炭化水素を含む)が染み込んできたことを示している。また同試料の抽出 3 回目の岩石内部・鉱物内部では、奇数優位性分布が無いので、熱分解を受けたか、またはフィッシャートロブシュ反応などで無機的に生成されたかのいずれかを示す。ステラン・ホパンは明瞭には検出されなかったものが多かったが、岩石クラックや鉱物粒子外側のみならず内部でも検出された。
- (5) 以上のことは、無機的に生成された有機物に堆積岩からの移動性炭化水素が加わり、また蛇紋岩内で繁殖したバクテリアの影響も示唆している。すなわち、無機起源有機物と周辺堆積物からの炭化水素と 地下バクテリア有機物が共存していることを示している。
- (6) IODP Expedition 357(Atlantis Massif)の 39 試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値の範囲は-26 から-29(‰ vs. PDB)の間であって総じて軽く、明らかにバクテリア活動の影響を示している。これらの $\delta^{13}\text{C}$ 値は TOC 濃度と正の相関関係 ($r=0.785$) を示した。すなわち、有機物濃度が低いほどバクテリアによって利用されている割合が大きいことを示しているが、有機物濃度が比較的高いものでもかなりの部分がバクテリアによって利用されていることを示唆する。これらのことは、海嶺系の浅い地下において蛇紋岩化作用によって生成された無機起源有機物は、そのほとんどがバクテリアに利用されていることを示している。
- (7) 以上のことを総合すると、地球生命が誕生する 38 億年よりも前にはバクテリアはいなかったため、蛇紋岩化作用がつくる有機物は生命の起源の材料の一部(特に炭化水素が関係する膜など)として多く存在するようになっていった可能性がある。また、地球の炭素循環の観点からは、地球内部において還元された炭素を増やすシステムを形成していると理解され、熱エネルギーを化学結合エネルギーに変換して地球内部にエネルギーを貯蔵する場を形成していると考えられる。

以上

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 三瓶良和・長谷川一道・中嶋晃基・吉川菜々花・持田敬純・石山拓洋・大平寛人・松本一郎
2. 発表標題 中部～中国地方に分布する超塩基性岩の有機地球化学的研究
3. 学会等名 2021有機地球化学シンポジウム（札幌オンラインシンポ）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	松本 一郎 (Matsumoto Ichiro) (30335541)	島根大学・学術研究院教育学系・教授 (15201)	
研究分担者	大平 寛人 (Ohira Hiroto) (60273918)	島根大学・学術研究院環境システム科学系・准教授 (15201)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------