

令和 5 年 5 月 17 日現在

機関番号：82617

研究種目：基盤研究(B)（海外学術調査）

研究期間：2016～2020

課題番号：16H05742

研究課題名（和文）シリカクラスレート鉱物から読み解くサハリン南部のメタン湧水古環境

研究課題名（英文）Investigation of ancient methane seepage in Sakhalin using silica clathrate minerals

研究代表者

門馬 綱一（Momma, Koichi）

独立行政法人国立科学博物館・地学研究部・研究主幹

研究者番号：30552781

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,700,000円

研究成果の概要（和文）：サハリン南西部の複数地域から、結晶構造中に天然ガス分子を含む鉱物（シリカクラスレート鉱物）、およびその分解により生じた石英組織を確認し、当該地層においてメタン湧水があった直接的証拠を得た。産状は、堆積岩中の石灰コンクリーション中に化学合成生物群集の化石と共生するものと、堆積岩中に貫入した小規模火成岩体中に脈状に産出するものとが確認された。同位体の値から、後者の天然ガスの起源も堆積岩中の有機物の熱分解であることが示唆され、火成岩を熱源とする炭素の循環が生じていることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機物として堆積物中に取り込まれた炭素が、地熱により分解し、天然ガスとして地層外に湧出する過程を調べる手掛かりとして、シリカクラスレート鉱物が新たな物証となることを提示した。シリカクラスレート鉱物は地層からは消失した天然ガスを保持しているだけでなく、シリカクラスレート鉱物が分解したときにできるシリカ鉱物組織を判別することで、天然ガスの湧出があったことを示す直接的な証拠が、より広範にわたって得られることがわかった。

研究成果の概要（英文）：Minerals containing natural gas molecules in their crystal structures (silica clathrate minerals) and their decomposed materials (quartz pseudomorphs after silica clathrate minerals) were identified from several areas in southwestern Sakhalin, providing direct evidence of natural gas that has disappeared from the formation. Two types of mineralization were identified: (1) in calcareous concretions in sedimentary rocks in association with fossils of chemosynthetic communities, and (2) in silica and calcareous veins associated with small igneous bodies intruded into sedimentary rocks. Isotope values suggest that the latter natural gas also originated from pyrolysis of organic matter in sedimentary rocks, indicating that carbon cycling occurs with igneous rocks as the heat source.

研究分野：地球科学

キーワード：シリカクラスレート鉱物 メタン湧水 メラノフロジャイト 千葉石 房総石

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

地中深くの堆積物中に埋没した有機物は、地熱により分解して天然ガスを生じ、断層や泥火山などの地質構造を通して冷湧水とともに地表（海底）に湧出する。海水中に湧出したガスは微生物に酸化されて最終的に  $\text{CO}_2$  として大気に放散される。このプロセスは生物によって固定された大気中の炭素が、堆積物中から再び大気中に戻される主原因であり、ハイドレート鉱床の形成とも関わるため、地球規模での炭素循環の解明のために特に注目されている。しかしながら、地球史における冷湧水の規模や分布を調査するうえで、既に地層中から消失した天然ガスの存在を証明できる直接的証拠は、従来は化学合成生物群集の化石に限られており、その他は、炭酸塩鉱物の炭素同位体や地質構造から間接的に結論付けるほか無かった。

一方で、それら熱分解起源の天然ガスは、シリカクラスレート鉱物として、鉱物の結晶構造中に固定されることがある。シリカクラスレート鉱物の結晶構造はメタンハイドレードなどのクラスレートハイドレートと類似し、かつて地層中に存在したメタンなどの天然ガスを結晶内に現在まで保持している。従来、堆積岩中のシリカクラスレート鉱物はほとんど注目されてこなかったため、確認されている産出地が極めて少ない。しかし、シリカクラスレート鉱物はメタン湧水環境において普遍的に産出する可能性が高く、地球規模での炭素循環過程を解明する新たな手がかりである。

### 2. 研究の目的

本研究では、従来の古生物学、堆積岩岩石学、同位体地球化学的研究に加えて、シリカクラスレート鉱物の情報を組み合わせることで、地球規模での炭素循環に重要な役割を果たしているメタン湧水環境の復元を行うことを目的とし、そのモデル地域としてサハリン南西部を調査対象とする。

シリカクラスレート鉱物は、生成後に長い地質年代にわたって水との反応が続くと、徐々に水に再溶解し、より溶解度の低い石英として再結晶化する。しかし、そのような過程で生成した石英を、初生的な石英と区別できれば、シリカクラスレート鉱物自体は分解して残されていない場合でも、天然ガスが存在した直接的な証拠が、より広範に得られると期待される。そこで、シリカクラスレート鉱物自体の産状記載や同位体分析と並行して、それらの分解後に生じる石英組織の解析と、同様の試料を各地において探す対比研究も行う。

### 3. 研究の方法

サハリン南西部の白亜紀～第三紀地層中に分布する、メタン湧水起源の石灰コンクリーションやシリカ鉱物脈の調査を行い、産出する鉱物種や化石群集の同定と産状記載を行った。また、シリカクラスレート鉱物中のガスと炭酸塩鉱物の炭素同位体測定を行い、天然ガスの起源や反応プロセスを推定した。また、類似の地質条件を持つ国内地域との対比研究を行い、シリカクラスレート鉱物が、天然ガスを含む地層中において、どの程度普遍的に生じているかを調べ、より広範な天然ガスの指標としての可能性を検証した。

### 4. 研究成果

調査地域を図1に示す。2016年に行った Nevelsk 村付近の海岸の調査では、中新世の頁岩中にパイプ状～脈状の石灰コンクリーションを多数確認した。規模の大きなコンクリーションには化学合成群集であるオウナガイやキヌタレの化石が多数認められた。2枚貝の化石は全て合弁であり、それらはメタン湧水域に生息していた現地性の貝である。コンクリーションの亀裂や貝化石中の空隙にはオパール、玉髄、微細な水晶などが認められ、それらに伴ってメラノフロジャイトの  $100 \mu\text{m}$  ほどの微細結晶集合体が産出することを確認した(図2)。化学合成群集の生息可能な常温に近い冷湧水から、メラノフロジャイトが生成することが確認されたのは初めてである。

2016～2017 年にかけては、Nevelsk の南方約 50 km の Kuznetsova (旧宗仁岬) 周辺の調査を行った。付近では火山碎屑物を主体とする中新世の地層中に、直径 100m 前後の小さな火山岩体が複数分布しており、そのうち 2 つの岩体からシリカクラスレート鉱物、およびその結晶形態を保存したまま徐々に分解し石英に置換されたもの(仮晶)とを見出した。一方は火山岩と堆積岩の境界付近における熱水脈に伴って、著量の黄鉄鉱および霏石と共に産出する。もう一方はハイアロクラスタイトの破砕部に方解石、霏石、黄鉄鉱を伴って脈状に産出するほか、それらは未破砕のマッシュな火成岩体中にも脈状に連続する。どちらの産状でも、空隙中にはメラノフロジャイトの数 mm から 1cm に達する立方体結晶が多数密集して見られた。未変質のメラノフロジャイトはマッシュな火成岩体中の脈の空隙に産出した(図 3)。内包ガスはメタンを主成分とし、二酸化炭素と微量のエタンを含む。X 線単結晶構造解析の結果、各ケージには 9 割以上の割合でガス分子が存在し、特に、サイズの大きな 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> ケージにはメタンより大きな分子が一定量含まれることが明らかとなった。また、メタンガスの炭素同位体比  $\delta^{13}C$  は約 -38‰ であり、熱分解起源と考えられる。

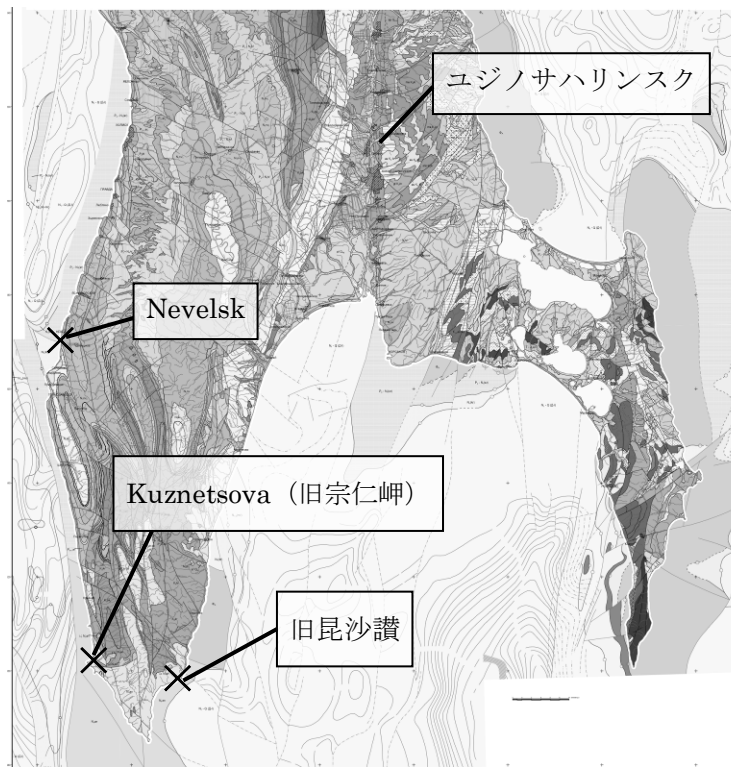


図 1. サハリン南部の調査地域。

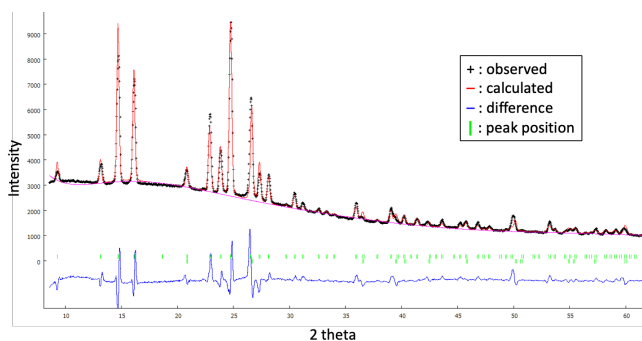


図 2. Nevelsk 産メラノフロジャイトの粉末 X 線回折パターン。

2018 年には旧昆沙讚の付近を調査した。この調査ではシリカクラスレート鉱物自体を見出すことはできなかったが、小規模な火成岩体に伴って、それらを貫く炭酸塩鉱物脈(主に苦灰石)が複数箇所で確認された。国立科学博物館の旧蔵標本には、昆沙讚のラベルが付されたシリカクラスレート鉱物の仮晶と思われる標本があり、詳しく分析したところ、未変質の千葉石と房総石を伴うことが確認された。現地調査の結果と、旧蔵標本を比較することで、その産状は Kuznetsova 付近と同様、小規模な火成岩体を熱源として堆積岩中の有機物が分解し、シリカクラスレート鉱物を生じたものであることが明らかとなった。

旧宗仁岬や旧昆沙讚周辺に分布する小規模な火成岩体では、シリカクラスレート鉱物が確認された上記の岩体以外でも、炭酸塩鉱物脈やシリカ鉱物脈を伴っており、それら産状の共通性から、火成岩体を熱源とする堆積岩中有機物の分解、脱ガスが普遍的に起こっていたことが推察される。

2019 年度以降は上記サンプルの分析と同時に対比研究に注力し、国内の複数箇所からメラノフロジャイトの結晶形態を残した石英仮晶を見出した。北海道の石狩湾では、Nevelsk と同様、堆積岩中の石灰コンクリーションの中に、現地性の化学合成生物群集の化石を伴って、メラノフロジャイトの仮晶が確認された。また、火成岩を熱源とする産状としては、長野県内で千葉石に伴う産状の他に 2 か所、和歌山県で 1 か所、新たに見つかり、米国カリフォルニア州ロサンゼルス郊外でも数か所の産状を確認した。他にもナミビア、ルーマニア、国内の他地域の試料で同様のものを確認している。それらの試料を見比べると、内部組織の結晶粒度は様々で、石英の結晶方位と原鉱物の方位関係にも規則性はみられなかったが、いずれも初生的な石英組織としては説明がつかないこと、初生的なインクルージョンの配列が原鉱物の結晶外形を保っていることなどを手掛かりとして、メラノフロジャイトの仮晶を判別できることがわかった。同様の内部組織を持つ石英仮晶は、今後、世界中で普遍的に見つかっていくと思われ、かつて天然ガスが存在した指標として有望である。

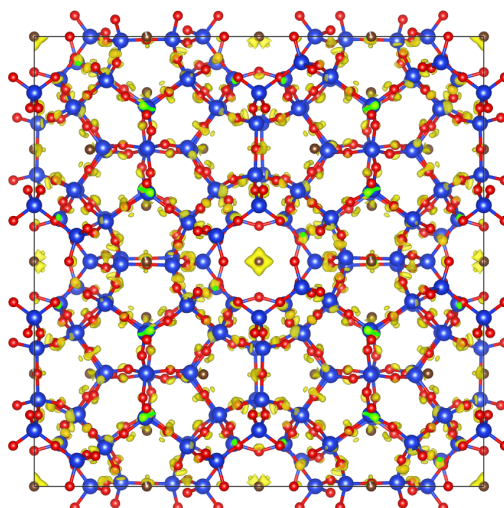
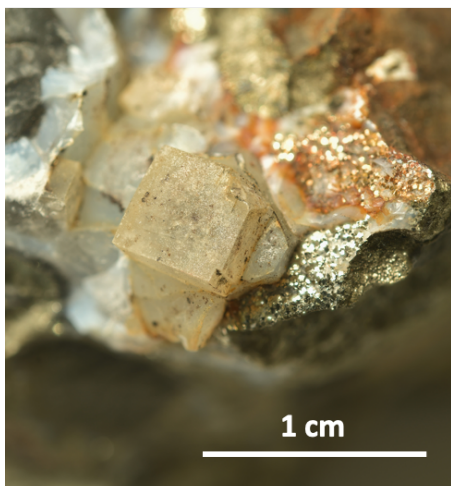


図 3. Kuznetsova 産メラノフロジャイトの外観と、単結晶構造解析により決定された結晶構造。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 10件／うち国際共著 6件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Momma Koichi, Ikeda Takuji, Nagase Toshiro, Kuribayashi Takahiro, Honma Chibune, Nishikubo Katsumi, Takahashi Naoki, Takada Masayuki, Matsushita Yoshitaka, Miyawaki Ritsuro, Matsubara Satoshi	4. 巻 84
2. 論文標題 Bosoite, a new silica clathrate mineral from Chiba Prefecture, Japan	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Mineralogical Magazine	6. 最初と最後の頁 941 ~ 948
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1180/mgm.2020.91	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Scheidl K.S., Effenberger H.S., Yagi T., Momma K., Miletich R.	4. 巻 273
2. 論文標題 Transformation pathways and isothermal compressibility of a MTN-type clathrasil using penetrating and non-penetrating fluids	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 73 ~ 89
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2018.06.033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Cho Hae Sung, Yang Jingjing, Gong Xuan, Zhang Yue-Biao, Momma Koichi, Weckhuysen Bert M., Deng Hexiang, Kang Jeung Ku, Yaghi Omar M., Terasaki Osamu	4. 巻 11
2. 論文標題 Isotherms of individual pores by gas adsorption crystallography	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Chemistry	6. 最初と最後の頁 562 ~ 570
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41557-019-0257-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Scheidl K.S., Effenberger H.S., Yagi T., Momma K., Miletich R.	4. 巻 273
2. 論文標題 Transformation pathways and isothermal compressibility of a MTN-type clathrasil using penetrating and non-penetrating fluids	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 73 ~ 89
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2018.06.033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Scheidl K. S., Effenberger H. S., Yagi T., Momma K., Miletich Ronald	4. 巻 5
2. 論文標題 The hydrocarbon-bearing clathrasil chibaite and its host-guest structure at low temperature	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IUCrJ	6. 最初と最後の頁 595 ~ 607
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2052252518009107	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 門馬綱一	4. 巻 46
2. 論文標題 千葉県南房総市から発見された新鉱物・千葉石	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 岩石鉱物科学	6. 最初と最後の頁 47-49
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/gkk.161222	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 門馬綱一	4. 巻 46
2. 論文標題 水晶の日本式双晶の形態と接合面の構造	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 岩石鉱物科学	6. 最初と最後の頁 35-41
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/gkk.161220	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Likhacheva Anna Yu., Goryainov Sergey V., Seryotkin Yuriy V., Litasov Konstantin D., Momma Koichi	4. 巻 224
2. 論文標題 Raman spectroscopy of chibaite, natural MTN silica clathrate, at high pressure up to 8 GPa	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 100 ~ 106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2015.11.033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Momma, Y. Tsutsumi, T. Sano, R. Miyawaki, M. Shigeoka and K. Yokoyama	4. 巻 51
2. 論文標題 Chevkinite-bearing tuffs from the Boso and Noto peninsulas in central Japan and from Primorye, Far East Russia	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Memoirs of the National Museum of Nature and Science	6. 最初と最後の頁 89-98
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Banno Y., Miyawaki R., Momma K., Bunno M.	4. 巻 80
2. 論文標題 A CO <sub>3</sub> -bearing member of the hydroxylapatite?hydroxyllellstadite series from Tadano, Fukushima Prefecture, Japan: CO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> substitution in the apatite?ellestadite series	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Mineralogical Magazine	6. 最初と最後の頁 363 ~ 370
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1180/minmag.2016.080.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 門馬綱一	4. 巻 64
2. 論文標題 講座：ご当地の化学 千葉県 / 関東支部 千葉で発見された新鉱物「千葉石」	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 化学と教育	6. 最初と最後の頁 612-615
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 門馬綱一・宮島 宏・下林典正・石橋 隆・高山信之・長瀬敏郎・宮脇律郎・松原 聡・井尻 暁・古川 善博
2. 発表標題 2021. 北部フォッサマグナ地域から産出した千葉石の続報
3. 学会等名 日本鉱物科学会2021年年会, 2021.9.17, 広島大学, 東広島(Online大会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平沼こうた・門馬綱一・景山真帆・白石柚衣・岡村英一・野口直樹
2. 発表標題 メラノフロジャイトと千葉石のゲスト分子の分子ダイナミクス
3. 学会等名 日本鉱物科学会2021年年会, 2021.9.17, 広島大学, 東広島(Online大会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Momma
2. 発表標題 Evaluation of the best weighting scheme for the maximum entropy Patterson method
3. 学会等名 XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 門馬綱一
2. 発表標題 sII型シリカクラスレート『千葉石』の骨格構造とゲスト分子の挙動
3. 学会等名 シンポジウム「H2Oを科学する」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Momma, T. Nagase, R. Jenkins, Y. Miyajima, K. Tani, A. Ijiri, S. Kasatkin, I. Chekryzhov, R. Miyawaki,
2. 発表標題 Occurrences and crystal structures of melanophlogite from Sakhalin, Far East Russia
3. 学会等名 XXII Meeting of the International Mineralogical Association (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 門馬綱一・長瀬敏郎・ジェンキンス ロバート・宮嶋佑典・谷健一郎・井尻暁・Sergei Kasatkin・Igor Chekryzhov・宮脇律郎
2. 発表標題 ロシア極東サハリンから産出したメラノフロジャイトの単結晶X線回折実験
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2018年大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長瀬敏郎・門馬綱一・石橋隆・浜根大輔・栗林貴弘
2. 発表標題 シリカ鉱物の仮像組織
3. 学会等名 日本鉱物科学会2018年年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 門馬綱一・谷健一郎・宮脇律郎・長瀬敏郎
2. 発表標題 サハリン南部におけるシリカクラスレート鉱物の産状
3. 学会等名 日本鉱物科学会2017年年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 門馬綱一 宮脇律郎 谷 健一郎
2. 発表標題 サハリンにおけるシリカクラスレート鉱物の新産地
3. 学会等名 地球惑星科学連合2016年大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 門馬綱一 長瀬敏郎
2. 発表標題 X型日本式双晶に見る接合面ごとの成長速度異方性
3. 学会等名 日本鉱物科学会2016年年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 門馬綱一
2. 発表標題 シリカクラスレート鉱物の地球科学
3. 学会等名 第 20 回規則性多孔体セミナー（招待講演）
4. 発表年 2016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	長瀬 敏郎 (Nagase Toshiro) (10237521)	東北大学・学術資源研究公開センター・准教授  (11301)	
研究分担者	ジェンキンス ロバート (Jenkins Robert) (10451824)	金沢大学・地球社会基盤学系・准教授  (13301)	
研究分担者	谷 健一郎 (Tani Kenichiro) (70359206)	独立行政法人国立科学博物館・地学研究部・研究主幹  (82617)	

6. 研究組織（つづき）

	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	井尻 暁  (Ijiri Akira)  (70374212)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門(高知コア研究所)・主任研究員   (82706)	
研究分担者	宮脇 律郎  (Miyawaki Ritsuro)  (80290865)	独立行政法人国立科学博物館・地学研究部・部長   (82617)	

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			
オーストリア	Universitat Wien, Althanstrasse			
ロシア連邦	Far East Geological Institute			