

平成 22 年 6 月 30 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20840053  
 研究課題名（和文） 流体包有物の二酸化炭素、メタン濃度及び炭素同位体比分析  
 研究課題名（英文） Analyses of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations in fluid inclusions and their carbon isotopes  
 研究代表者  
 渋谷 岳造（SHIBUYA TAKAZO）  
 独立行政法人海洋研究開発機構・システム地球ラボ・研究員  
 研究者番号：00512906

研究成果の概要（和文）： 海底下で形成される熱水性石英中の流体包有物は海水成分を含んでいるため、地球史を通じた過去の海水ガス組成を復元するための一つの手段となる可能性がある。そこで、本研究では地質学的時間スケールでは比較的若い第三紀試料の採取及び分析システムの構築を行い、採取した試料のガス分析を行った。その結果、他の手法で予測されている第三紀の海水二酸化炭素濃度を復元することができた。これにより本提案手法の有用性を確認することができた。

研究成果の概要（英文）： Fluid inclusions in subseafloor hydrothermal quartz can be a good tool for reconstructing ancient seawater composition through the Earth history because it generally contains seawater component. In this study, we geologized in Tertiary submarine volcanoes to collect samples of hydrothermal quartz. An analytical system was newly developed to extract fluid from the quartz, which was applied to the collected samples. As a result, Tertiary seawater CO<sub>2</sub> concentration that has been independently estimated from other method was reconstruct by using this methods. It is therefore demonstrated that this method is quite useful tor reconstructing ancient seawater composition.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：地質学

科研ひの分科・細目：岩石・鉱物・鉱床学

キーワード： 流体包有物、二酸化炭素、メタン、アルゴン、海水組成、地球史

## 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、メタン (CH<sub>4</sub>) は地球表層の炭素循環において重要な役割を担っているだけでなく、大気中において温室効果を持つため、地球表層の平均気温を大きく左右する。太古代 (38~25 億年前) においては、

太陽輝度が現在の約 80% 以下であるため、地球表層は海水が凍りつくほど寒冷であったと予測されているが、太古代の地質記録は 38 億年前から地球上に液体の海洋が存在していたことを示している。この矛盾 (暗い太陽のパラドックス：Sagan and Mullen, 1972)

を説明するために、数値計算に基づいた研究がされており、太古代の大気は現在に比べて10,000倍程度もCO<sub>2</sub>に富んでいたとする仮説や(Kasting, 1987; 1993)、CO<sub>2</sub>の代わりにCH<sub>4</sub>に富んでいたという仮説が提唱されている(Pavlov et al., 2000; 2003)。一方、近年では、地球の平均気温を維持してきた要因は、CO<sub>2</sub>やCH<sub>4</sub>などの温室効果ガスではなく、地球に降り注ぐ宇宙線の流量と太陽風強度のバランスであるという仮説が新たに提唱された(Svensmark, 2007)。これは、若い太陽の太陽風は現在より強く、地球に降り注ぐ宇宙線の量を制限するために、雲の凝結核になるエアロゾルが形成されなくなる。したがって、低高度の雲が発生しないために、地球のアルベドが減少し表層を温暖に保ったという仮説である。以上のように、数値計算に基づく研究は様々な仮定を含んでいるため、未だ想像の域を出ていない。

一方、これまでわずかに報告されている地質記録としては、古土壌の風化条件(Rye et al., 1995)、シデライトに富む炭酸塩岩の沈殿条件(Ohmoto et al., 2004)、河川性礫の風化条件(Hessler et al., 2004)などがあり、太古代の大気CO<sub>2</sub>分圧に定性的な制約が与えられている。しかし、これらの見積もりは上限または下限を定性的に推定したもので、未だ定量的な見積もりはなされていない。また、CH<sub>4</sub>濃度を見積もった研究例は未だない。したがって、地質記録から表層のCO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の両方の濃度を復元し、その経年変化を記述することで、この長年にわたる問題が解決されると考えられる。

この問題を解決するための有効な方法の一つとして熱水性石英中の流体包有物分析があげられる。熱水性石英中の流体包有物は熱水と海水の混合であると考えられ、流体包有物中の海水と熱水の混合比を求めることができれば海水組成を復元することが可能である。さらに、海水ガス組成が明らかになれば海水と平衡にある大気中のガス組成に制約を与えることができる。しかし、これまで流体包有物組成から海水組成を復元する方法が確立されていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、同一試料中の流体包有物のCO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>濃度及び炭素同位体比測定法を開発し、海水と熱水の混合比を求めるためのアルゴン同位体比を測定可能にすることを目的とした。さらに、大気組成が比較的良く制約されている第三紀の試料にこの手法を適用し当時の海水組成および大気組成を復元することで本手法の有用性を確認することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 地質調査

東京都小笠原村父島やアメリカ合衆国グアム島は比較的若い島弧火山であり、形成以来沈み込みなどのテクトニックなイベントを受けていない。したがって、この火山に残されている熱水変質作用は海洋で起きたものであることは間違いないため、本研究を行う上で最適であると考えられる。詳細な地質調査及び露頭観察により、熱水性石英形成条件を明らかにし、本研究に適した試料を採取する。

### (2) 分析法の開発

流体包有物中のCO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>濃度及び炭素同位体比を測定するには、濃度測定をしたガスを全量回収する必要がある。したがって、真空破砕法によりガスを抽出、回収するための真空ラインを作成する。また、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>濃度測定を行った後にガスを回収するシステムを構築する。また、回収したアルゴンは四重極型質量分析計を用いてアルゴン同位体比(Ar<sup>40</sup>/Ar<sup>36</sup>)を測定する。

### (3) 海水組成の推定

一般にアルゴン同位体比は海水(296)とマントル(>10,000)で著しく異なる。これを利用し、流体包有物中の海水成分と熱水成分の混合比を見積もることができる。本研究ではアルゴン同位体比を用いて海水成分に富む試料を選定する。

## 4. 研究成果

### (1) 地質調査

#### ① 東京都小笠原村父島

東京都小笠原村の父島列島は主に古第三紀の海底火山活動により形成された島弧火山であり、噴出年代は約4,200-4,800万年前であると考えられている(海野ほか, 2007)。父島は下位から円縁湾層(デイサイト、古銅輝石安山岩、無人岩)、旭山層(石英含有デイサイト、流紋岩)、三日月山層(砂泥互層、無人岩、古銅輝石安山岩)、南崎層(含有孔虫石灰岩)となっている。これらは主に海底に噴出した溶岩であるために、ほぼ同時期に海底熱水循環を被っているはずである。したがって、父島海岸線沿いに熱水性の沈殿物の有無を調査し、露頭観察及び試料採取を行った。その結果、父島に産する熱水性石英は比較的細粒であり形性時の石英の過飽和度が比較的高いことが明らかになった。旭山層にてほぼ垂直に貫入しているシリカ-石英脈を採取した(図1)。この石英は左右対称の縞状構造を示し、溶岩の亀裂を埋めるように亀裂の両壁面から石英が成長したことを示している。円縁湾層からは発泡した溶岩の空隙を埋める熱水性石英を採取した(図2)。周囲の火山岩(デイサイト)は粘土鉱物の他に方解石

や沸石を含むことがわかった。このことから石英のホストの火山岩は 100~200°C程度の温度での熱水変質作用を被っていることが明らかになった。



図 1. デイサイト質ハイアロクラスタイトを切るシリカ-石英脈 (父島旭山層).



図 2. 発泡した溶岩流 (デイサイト) の空隙を埋める熱水性石英 (父島円縁湾層).

## ② アメリカ合衆国グアム島

アメリカ合衆国グアム島は主に新第三紀の海底火山活動により形成された島弧火山である。下位には火山岩類 (アルトン累層、ウマタック累層) が卓越し、その上位には新第三紀から第四紀の石灰岩が堆積している (Tracey, 1964)。火山岩類が露出するグアム島南部の広域的な調査を行った結果、島南西部海岸沿いに露出するウマタック累層にもっとも多く熱水性石英が産することがわかった。したがって、ウマタック累層において集中的な調査及び試料採取を行った。ウマタック累層は、主に玄武岩質枕上/シート状溶岩からなり、本調査により、枕上溶岩のインターピローを埋める熱水性石英を採取することができた (図 3)。縞状構造からこの熱水性

石英は溶岩の壁面から空隙の中心に向かって成長していることがわかった。また、石英周囲の玄武岩には粘土鉱物の他に沸石が含まれることから、玄武岩層は 100~200°C程度の熱水変質を被っていることが明らかになった。



図 3. インターピローを埋める熱水性石英 (グアム島ウマタック累層).

## (2) 分析法の確立

### ① アルゴン同位体比

流体包有物中のアルゴンを回収するためにアルゴントラップを作成した。また、四重極型質量分析計でキャリブレーションを行った。尚、天然試料の分析の際を行った結果、流体包有物中の窒素がアルゴン同位体比分析に悪影響を与えることがわかった。したがって、アルゴン同位体比分析前に窒素を取り除くための N<sub>2</sub> ゲッターを作成した。これにより流体包有物中のアルゴン同位体比を測定できるようになった。

### ② CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 濃度及び炭素同位体比分析

真空ラインの CO<sub>2</sub> トラップ、CH<sub>4</sub> トラップを作成した。これにより同一試料の流体包有物の CO<sub>2</sub> 濃度、CH<sub>4</sub> 濃度、アルゴン同位体比を測定することができるようになった。また、真空ライン中で CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> をそれぞれ全量回収することも可能になった。回収量が約 1nmol 以上の場合は炭素同位体比も測定することが可能である。

### ③ 流体包有物分析

採取した石英試料を約 5~10mm 角の大きさに砕き、比較的純物の少ないものを分析用試料とした。まず、この石英をアセトン、純水を用いて超音波洗浄し、オープン (100°C、4 時間) で乾燥させた。試料約 1g を破碎容器中に入れ真空中で吸着水を取り除いた (115°C、24 時間)。その後、ジルコニアボールの入った破碎容器を振盪させることで石英を真空中で破碎し流体包有物をガスと

して抽出した。放出された H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> を液体窒素温度で回収し、その後ドライアイスエタノール温度と液体窒素温度で H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> を分離した。窒素を N<sub>2</sub> ゲッターで取り除き、アルゴンを液体窒素温度で活性炭に吸着させ回収した。この濃集させたアルゴンを四重極型質量分析計に導入しアルゴン同位体比を測定した。H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> は室温下で圧力計を用いて絶対量を測定した。

### (3) 試料分析結果

地質調査で採取された試料について上記の方法で分析を行った。その結果、アルゴン同位体比が最も低い試料、つまり、海水成分に富む試料の CO<sub>2</sub> 濃度は 5.0 ± 1.7 mmol/kg であった。この濃度は現在の海水 2.3 mmol/kg の約 2 倍の濃度であり、海水 pH が現在と同じであると仮定すると大気 CO<sub>2</sub> 分圧も現在の約 2 倍である。これは第三紀の大気 CO<sub>2</sub> 濃度が現在の約 3 倍以下であるという他の方法で推定された値と調和的である。また、CO<sub>2</sub> については炭素同位体比測定を行う上で十分な量の CO<sub>2</sub> を回収することができた。一方で、CH<sub>4</sub> については回炭素同位体比測定に十分な量は回収できなかったが、これは、海水 CH<sub>4</sub> 濃度が非常に低いことと調和的である。以上のことから熱水性石英中の流体包有物から海水組成を復元する手法の有用性を確認することができた。

### (4) まとめと今後の展望

本研究課題により、熱水性石英から海水中の CO<sub>2</sub> 濃度を復元する方法を世界で初めて確立した。今後、この手法を様々な地質年代の試料に適用することにより、地球史を通じた海水 CO<sub>2</sub> 濃度変動を明らかにすることができるかと期待される。さらに、本研究により CO<sub>2</sub> を全量回収するシステムを構築したため、炭素同位体比から CO<sub>2</sub> 変動要因にも制約を与えることができると考えられる。また、本研究課題で用いた試料の CH<sub>4</sub> 濃度については検出限界以下であったため定量には至らなかったが、これは現在の海水中 CH<sub>4</sub> 濃度が非常に低いことと調和的である。一方、CH<sub>4</sub> が大量に存在したと予測されている初期地球においてはその変動を明らかにできる可能性がある。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

① Anma, R., Armstrong, R., Orihashi, Y., Ike, S., Shin, K., Kon, Y., Komiya, T., Ota, T., Kagashima, S., Shibuya, T., Yamamoto,

S., Voloso, E.E., Funning, M. and Hervé, F. (2009) Are the Taitao granites formed due to subduction of the Chile ridge? *Lithos*, 113, 246-258. (査読有)

② Takai, K., Nunoura, T., Horikoshi, K., Shibuya, T., Nakamura, K., Suzuki, Y., Stott, M., Massoth, G.J., Christenson, B.W., de Ronde, C.E.J., Butterfield, D.A., Ishibashi, J., Lupton, J.E. and Evans, L.J. (2009) Variability in microbial communities in black smoker chimneys at the NW caldera vent field, Brothers volcano, Kermadec arc. *Geomicrobiology Journal*, 26, 552-569. (査読有)

③ Yoshizaki, M., Shibuya, T., Suzuki, K., Shimizu, K., Nakamura, K., Takai, K., Omori, S. and Maruyama, S. (2009) H<sub>2</sub> generation by experimental hydrothermal alteration of komatiitic glass at 300°C and 500 bars: A preliminary result from on-going experiment. *Geochemical Journal*, 43, e17-e22. (査読有)

④ Aoki, K., Itaya, T., Shibuya, T., Masago, H., Kon, Y., Terabayashi, M., Kaneko, Y., Kawai, T. and Maruyama, S. (2008) The youngest blueschist belt in SW Japan: implication for the exhumation of the Cretaceous Sanbagawa high-P/T metamorphic belt. *Journal of Metamorphic Geology*, 26, 583-602. (査読有)

⑤ Kawai, T., Windley, B.F., Shibuya, T., Omori, S., Sawaki, Y. and Maruyama, S. (2008) Large P-T gap between Ballantrae blueschist/garnet pyroxenite and surrounding ophiolite, southern Scotland, UK: Diapiric exhumation of a Caledonian serpentinite mélange. *Lithos*, 104, 337-354. (査読有)

⑥ Komiya, T., Hirata, T., Kitajima, K., Yamamoto, S., Shibuya, T., Sawaki, Y., Ishikawa, T., Shu, D., Li, Y. and Han, J. (2008) Evolution of the composition of seawater through geologic time, and its influence on the evolution of life. *Gondwana Research*, 14, 159-174. (査読有)

⑦ Kumagai, H., Nakamura, K., Toki, T., Morishita, T., Okino, K., Ishibashi, J.-i., Tsunogai, U., Kawagucci, S., Gamo,

T., Shibuya, T., Sawaguchi, T., Neo, N., Joshima, M., Sato, T. and Takai, K. (2008) Geological background of the Kairei and Edmond hydrothermal fields along the Central Indian Ridge: Implications of their vent fluids' distinct chemistry. *Geofluids*, 8, 239-251. (査読有)

〔学会発表〕 (計 6 件)

① Shibuya, T., Tahata, M., Ueno, Y., Komiya, T., Yoshida, N. and Maruyama, S., Middle Archean CO<sub>2</sub> flux into oceanic crust from ocean. 19th Annual VM Goldschmidt Conference 2009, Davos, Switzerland, June 22, 2009.

② 渋谷岳造, 田畑美幸, 上野雄一郎, 小宮剛, 吉田尚弘, 高井研, 丸山茂徳, 太古代における海洋から海洋地殻への CO<sub>2</sub> フラックス. 日本地球惑星科学連合 2009 年大会, 幕張メッセ, 千葉, 2009 年 5 月 18 日.

③ Shibuya, T., Ueno, Y., Komiya, T., Yoshida, N. and Maruyama, S., CO<sub>2</sub> concentration of fluid inclusions in hydrothermal quartz: evidence for Archean CO<sub>2</sub>-rich seawater. Precambrian World 2009, Nishijin Plaza, Fukuoka, March 8, 2009.

④ Shibuya, T., Komiya, T., Nakamura, K., Takai, K. and Maruyama, S., Archean alkaline hydrothermal fluid and chert genesis. 7th International Symposium for Subsurface Microbiology, Shizuoka Convention & Art Center "GRANSHIP", Shizuoka, November 17, 2008.

⑤ Shibuya, T., Ueno, Y., Komiya, T., Yoshida, N. and Maruyama, S., Evidence for Archean CO<sub>2</sub>-rich seawater from fluid inclusions in hydrothermal quartz. International symposium of "From Genome to Snowball Earth, Metazoan Evolution and Habitable Planets: Multidisciplinary Relations", Kagakumirai-kan, Odaiba, Tokyo, September 30, 2008.

⑥ 渋谷岳造, 小宮剛, 中村謙太郎, 高井研, 丸山茂徳, 太古代のアルカリ性熱水. 日本地質学会第 115 年学術大会, 秋田大学手形キャンパス, 秋田, 2008 年 9 月 22 日.

〔その他〕

日本経済新聞掲載 (2010/4/25)

(ナゾ謎かがく: 鉄鉱石は光合成でできた?)

「定説」補う新仮説が登場)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渋谷 岳造 (SHIBUYA TAKAZO)  
独立行政法人海洋研究開発機構・システム地球ラボ・研究員  
研究者番号: 00512906

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者