

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02020

研究課題名（和文）熱分解炭化水素の同位体システムチクスを決定する

研究課題名（英文）Determination of isotope systematics of thermogenic hydrocarbons

研究代表者

川口 慎介（Kawagucci, Shinsuke）

国立研究開発法人海洋研究開発機構・地球環境部門（海洋生物環境影響研究センター）・主任研究員

研究者番号：50553088

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、マクロな有機物の熱分解に伴って生成する揮発性炭化水素の炭素水素同位体組成の特徴を、実験および観測により決定することを目指すものであった。実験では、地質条件での熟成を受けていない物質の代表としてリグニン、熟成した物質としてオクタデカンをそれぞれ用いた。天然環境としては霧島系の噴気と温泉水を調査した。すべての試料について、炭素同位体比、水素同位体比、および多重置換同位体組成の分析を行った。分析した試料はいずれも熱分解由来炭化水素であるが、相互に異なる同位体システムチクスを呈す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

揮発性炭化水素、なかでもメタンは、現代社会を支える燃料資源、現代社会の最大課題である温室効果気体、地球生命の限界温度で生育するメタン生成古生物の代謝生成物、そして始原地球における非生物有機合成の基盤基質であることから、学術的および社会的な意義をもつ分子群である。本研究では、天然には複数の起源が知られる揮発性炭化水素について、熱分解に由来する揮発性炭化水素の呈する同位体的特徴を把握することで、その起源と循環を定量的に解釈する基盤を整備する成果がえられた。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to characterise the carbon and hydrogen isotopic systematics of thermogenic volatile hydrocarbons by means of experiments and observations. In the experiments, lignin and octadecane were used as representatives of substances that have not undergone maturation under geological conditions and matured, respectively. As natural environments, fumaroles and hot spring waters of the Kirishima system were investigated. All samples were analysed for carbon isotope ratio, hydrogen isotope ratio and 'clumped' isotope composition. It was found that all the analysed samples were hydrocarbons derived from thermogenic processes, but exhibited mutually different isotopic systematics.

研究分野：海洋科学

キーワード：炭化水素 メタン

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 光合成由来の酸素が消費された地殻内環境は、光合成生物が繁茂する以前の始原的地球環境のモダンアナログとみなされている。また NASA 宇宙生物学研究所設置も一つの契機となり、他天体まで含めた生命存在可能性の文脈でも地殻内環境研究が精力的に行われている。低分子量炭化水素 (以下 LHC) であるメタン・エタン・プロパン・ブタン ( $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_6 \cdot \text{C}_3\text{H}_8 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}$ ) は、地殻内環境を特徴付ける分子群である。LHC は起源によって分類され、光合成生態系由来の有機物が地熱によって分解することで生じるものを熱分解 LHC と呼ぶ。熱分解 LHC は、温泉水・火山ガス・石油など、高温を経験した地殻内流体に普遍的に含まれている。一方、無機炭素から有機合成反応によって生じる LHC を、合成 LHC と呼ぶ。合成 LHC は、無機物から生成するため、生命誕生の初期段階と目されている [McCollom & Seewald “Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments” *Chem. Rev.* 2007]。1996 年、地殻内での蛇紋岩化を再現した実験で合成 LHC の生成が確認された [Berndt et al. “Reduction of  $\text{CO}_2$  during serpentinization of olivine at 300 °C and 500 bar” *Geology* 1996]。2001 年には海底の蛇紋岩化アルカリ熱水系で高濃度の LHC が観測された [Proskurowski et al. “Abiogenic hydrocarbon production at Lost City Hydrothermal Field” *Science* 2008]。これらの結果から『合成 LHC を供給する地殻内蛇紋岩化が生命誕生のカギである』という仮説が提案され [Russell et al. “The drive to life on wet and icy worlds” *Astrobiol.* 2014]、多くの支持を集めている。

(2) しかし最近のレビュー [McCollom “Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in Earth deep subsurface” *Rev. Mineral. Geochem.* 2013] で、実験研究で報告された合成 LHC のほとんどはコンタミであると指摘され、仮説の寄って立つ基盤が揺らいでいる。基盤を立て直すため、注意深く合成 LHC 実験に取り組むのも一手ではある。しかし、仮に合成 LHC の生成が地質スケールの時間を要する反応だとすれば、原理的に実験での確認は困難である。つまり、天然の地殻内環境での合成 LHC の生成を観測によって確認することが、より可能性の高い検証法である。

(3) 観測に基づく地殻内 LHC の起源判定 (=合成 LHC の有無判定) には、LHC 分子群の同位体組成の相互関係 (たとえば二分子間の同位体比の比) を解読する『同位体システムチクス』が効果的である。同位体システムチクスは起源反応の基質や温度に支配されるため、各 LHC 起源 (合成・熱分解・微生物代謝※次頁で詳述) では異なる同位体システムチクスが期待される。各起源が取りうる同位体システムチクスの範囲が事前に十分理解できていれば、観測する同位体値から起源を推定できる。ただし、合成 LHC は実験によって確認できていないため、合成 LHC の同位体システムチクスを事前に実験的に把握できない。このため『熱分解 LHC (あるいは微生物代謝 LHC) の同位体システムチクスで説明できない地殻内 LHC が観測されたならば、それは合成 LHC だろう』という推論により有無判定をする他ない。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究は『熱分解 LHC が呈する同位体システムチクスを実験および観測で解明する』ことを目的とする。本研究で微生物代謝を対象外とするのは、1) メタンについては微生物代謝に伴う同位体システムチクスが支配要因まで十分に理解されている [Valentine et al. “Carbon and hydrogen isotope fractionation by moderately thermophilic methanogens” *Geochim. Cosmochim. Acta* 2004]、2) メタン以外の LHC については生成代謝能を有する微生物分離株が知られておらず培養が行えない、3) 合成 LHC を探索する観測対象場を高温域にすれば微生物活動は無視できる、という理由による。

(2) 本研究では、(A) 熱分解 LHC 生成実験により基質・反応温度・反応時間を変数とする情報から同位体システムチクスを支配要因まで掘り下げて検討するとともに、(B) 非蛇紋岩帯の地殻内 LHC の観測により地質時間スケールを経た熱分解 LHC が呈する同位体システムチクスの範囲を制約する。実験と観測の両方で同位体システムチクスを調べることで、たとえば二次的な変質の程度が異なる相補的な情報が獲得できる。既知の微生物代謝由来メタンの同位体システムチクス [Okumura, Kawagucci\* et al. *Hydrogen and carbon isotope systematics in hydrogenotrophic methanogenesis under  $\text{H}_2$ -limited and  $^{-}$ -enriched conditions: Implications for the origin of methane and its isotopic diagnosis, PEPS, 2016*] と組み合わせることで、合成 LHC 以外の地殻内 LHC 起源を網羅する知見が完成する。ここから逸脱する地殻内 LHC 同位体システムチクスが蛇紋岩帯の観測で検出された場合には、蛇紋岩化に伴う合成 LHC の存在を従来より確からしく指摘できる。

(3)本研究では、広く使われている炭素同位体比 ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比)に加え、しばしば利用される水素同位体比 ( $\text{D}/\text{H}$  比)、さらには近年分析が可能となったメタンの多重置換同位体分子組成 ( $^{13}\text{CDH}_3/^{12}\text{CH}_4$ ) [Wang et al. “Nonequilibrium clumped isotope signals in microbial methane” *Science* 2015]や分子内部位別同位体組成 ( $^{13}\text{C}^{12}\text{C}^{12}\text{CH}_8 / ^{12}\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_8$ ) [Gilbert et al. (incl. Ueno). Intramolecular isotopic evidence for bacterial oxidation of propane in subsurface natural gas reservoirs. *PNAS* 116, 6653–6658, 2019]という新たな同位体指標まで分析し、多面的な同位体システムチクスを把握する。特に多重置換や部位別の同位体組成は、従来の同位体比に比べ変動要因が少なく特定のプロセスによってのみ変化することが知られており [Eiler et al. “Frontiers of stable isotope geoscience” *Chem. Geol.* 2014]、明瞭な指標性が期待できる。実験・観測で採取する熱分解 LHC のそれぞれで多種の同位体組成を定量することで、熱分解 LHC を標識する明瞭かつ堅牢な同位体システムチクス指標を確立する。

### 3. 研究の方法

(1)熱分解 LHC を地殻内模擬実験および天然地殻内流体場から採取し、同位体システムチクスを定量することで、熱分解 LHC が呈する同位体システムチクスを制約する。ディクソン型実験装置を用いて熱分解 LHC を実験的に生成する。反応基質としてリグニンおよびドコサンの 2 種を利用する。市販のリグニン試薬は光合成生物由来であり、C-C 結合や C-H 結合は熱変質を受けることなく、生合成された状態で保存されていると推定される。市販のドコサンは石油の精製物であり、石油が生成する地殻内環境で C-H 結合の H が  $\text{H}_2\text{O}$  と交換する変質の進行が予想される。実験の反応基質の C-H 結合の変質程度の差が、生成する熱分解 LHC の水素同位体比や多重置換同位体分子に反映されると考え選定した。すべての実験で定温定圧条件とし、反応基質約 5g に対し超純水 50g を封入して開始する。最初の実験は、既知の海底熱水活動に近い 300 気圧下・ $320^\circ\text{C}$  で実施する。実験の冒頭は高頻度に 1mL の液相試料を採取し、以降は LHC 濃度組成が定常状態となるまで一定の間隔で実施する。採取により内容物が減少すると金バッグが変形しリークが懸念されるため、最長で 15 回採取とする。試料は、真空引きした 30mL バイアル瓶に封入し、ただちに GC-FID を用いて LHC 濃度を定量し、同位体分析に十分な量となるよう以降の採取量を調整する。

(2)温泉水 (地殻内流体) を採取する。地質学的見地から熱分解 LHC のみから温泉水 LHC が構成されていることが予測されるフィールドを対象を絞る。つまり合成 LHC の寄与がありうる蛇紋岩帯の温泉は対象としない。具体的には霧島系および沖縄トラフの火山帯を採取対象としている。採取した温泉水に含まれる LHC ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) および主成分 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) を分析する試料を、それぞれガラス瓶に採取する。

(3)LHC および  $\text{CO}_2$  の炭素同位体比・水素同位体比は、海洋研究開発機構横須賀本部で運用している連続フロー型同位体比質量分析計を用いて分析した。実験で基質として使用するリグニン試薬および試薬の炭素・水素同位体比は外注分析により決定した。メタンの多重置換同位体分子組成 ( $^{13}\text{CDH}_3$ ) は、改良型高感度レーザー分光装置を用い分析した。エタンの多重置換同位体分子組成 ( $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}_6$ ) は、熱分解炉直列式連続フロー型同位体比質量分析計を用い分析を行う。

### 4. 研究成果

(1)熱分解実験生成物について、反応気質によって明瞭に異なる同位体システムチクスが確認された。温度・圧力・マトリクス組成を同一とする熱分解起源の炭化水素であっても同位体システムチクスに違いが認められる可能性を明示できたことは、従来の一様な解釈に対する警告として重要な意味を持つ。同位体システムチクスが異なるメカニズムの解釈については検討を進めている。

(2)霧島系で採取した噴気に含まれる炭化水素を中心とする炭素・水素化合物群の同位体システムチクスを定量した。噴気口ごとに異なる傾向が認められたものの、一部の噴気口の炭化水素の同位体システムチクスは、同一温度での同位体平衡によって決定していると考えることが妥当な範囲を示した。同成果を中心とする内容を 2022 年地熱学会で発表した。沖縄トラフで採取した温泉水に含まれる炭化水素を中心とする炭素・水素化合物群の同位体システムチクスを定量した。炭素・水素安定同位体比が系統的に変化する傾向が認められた。これは起源のシグニチャーを示しているというよりは、むしろ環境中での酸化消費に伴う同位体効果によるものだと推察された。同成果を中心とする内容を *Biogeosciences* 誌で発表した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawagucci Shinsuke, Matsui Yohei, Makabe Akiko, Fukuba Tatsuhiro, Onishi Yuji, Nunoura Takuro, Yokokawa Taichi	4. 巻 18
2. 論文標題 Hydrogen and carbon isotope fractionation factors of aerobic methane oxidation in deep-sea water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Biogeosciences	6. 最初と最後の頁 5351 ~ 5362
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5194/bg-18-5351-2021	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1件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 石橋純一郎、井尻暁、松井洋平、川口慎介
2. 発表標題 九州の地熱域より採取された噴気の同位体地球化学的特徴
3. 学会等名 地熱学会
4. 発表年 2022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	井尻 暁  (IJIRI Akira)  (70374212)	神戸大学・海事科学研究科・准教授   (14501)	
研究分担者	上野 雄一郎  (UENO Yuichiro)  (90422542)	東京工業大学・理学院・教授   (12608)	
研究分担者	松井 洋平  (MATSUI Yohei)  (90756199)	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(超先鋭技術開発プログラム)・特任技術副主任   (82706)	削除：2021年11月12日

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
---------	---------