

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24340135

研究課題名(和文) 海底熱水系における熱水性石油の生成条件の再検証

研究課題名(英文) Reevaluation of generation condition for hydrothermal petroleum at seafloor hydrothermal system

研究代表者

山中 寿朗 (YAMANAKA, TOSHIRO)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：60343331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：生成に250℃を超える高い温度が必要とされている熱水性石油について、実際の生成現場においてコア試料を採取し、生成環境の再評価を行った。その結果、海底面から約10mの深さの場所で、石油の生成が起こっていることがわかった。その深度には熱水の顕著な混入が見られないことや粘土鉱物組成から100℃程度の温度しか経験しておらず、バイオマーカーが示す熟成温度もこれと矛盾しない。よって、熱水性石油であっても通常の石油と同等の温度帯(oil window)で生成することが確認された。

研究成果の概要(英文)：Although hydrothermal petroleum had been considered to require a high temperature (higher than 250 degree C) for its generation, we sampled core sediments and reevaluated the generation condition at the actual site occurred the petroleum. As a result, petroleum generation from matured organic matter was confirmed at about 10 m depth below seafloor. At that depth significant intrusion of hydrothermal fluid was not observed and alteration clay mineral occurred at high temperature and hydrothermal clay minerals were rarely found. It suggests that the sediment at that depth dose not experience high temperature over 100 degree C. The temperature estimated by biomarker maturation indices is about 120 degree C, it is also comparable with the observation. In conclusion, it was confirmed that hydrothermal petroleum is generated at the temperature range (oil window) similar to conventional petroleum generation.

研究分野：宇宙地球化学

キーワード：海洋資源 海底熱水系 熱水性石油 oil window 鹿児島湾

### 1. 研究開始当初の背景

東太平洋海嶺の北端が達するカリフォルニア湾内の Guaymas Basin ではプレート拡大と関連した活発な熱水活動が起こっている。一方で、湾内という陸に囲まれた環境のため、多くの碎屑物が海底に供給され堆積速度も速く、熱水活動域は厚い堆積物によって覆われている。この堆積物と熱水が相互作用する場所で、石油に酷似した炭化水素の生成が発見され、発見者らの Simoneit らにより「hydrothermal petroleum (熱水性石油)」と名付けられた。1970 年代後半から盛んに研究が行われ、その結果、同じく中央海嶺が堆積物で覆われたバンクーバー島沖合の熱水系や、堆積物のほとんど無い EPR 13°N や大西洋中央海嶺の TAG サイトなどの熱水系からも熱水性石油の生成が報告された。これらのことから、熱水と堆積有機物が相互作用すれば熱水性石油が容易に生成すると結論づけられ、その際の温度は 250~300℃以上であろうと考えられてきた。しかし、厚い堆積層内に熱水循環系が発達していると考えられている沖縄トラフ熱水系には未だに熱水性石油生成の形跡は確認されていない(例えば Yamanaka and Sakata, 2004)。一方で、200~250℃程度の温度の熱水循環系があると考えられている、鹿児島湾内の若尊海底熱水系では、現世堆積物と熱水の相互作用で、顕著な熱水性石油の生成が認められている (Yamanaka et al., 1999, 2000)。すなわち、熱水性石油の生成には単純に高温の熱水と堆積物の相互作用では説明が出来ない何らかの制約条件があることがうかがえる。

若尊熱水系は 2007 年~2008 年度に採択された科研費基盤研究(C)「若尊海底火山に伴う熱水活動の経時変動」研究において、両年度に熱水活動域周辺で採取した計 6 本の約 3m のピストンコア堆積物試料等を用い、熱水活動と堆積物の反応により、モンモリロナイトやサポナイト、イライト/スメクタイト混合層鉱物といった熱水性粘土鉱物が形成していること (Nakaseama et al., 2008; 三好ら, 2010 JpGU 発表)、その形成は温度と密接な関係があること (Ishibashi et al., 2008; 三好ら, 2010 JpGU 発表) を明らかにし、鉱物組成とその酸素同位体比から温度条件の復元が出来たことを示した。さらに、熱水鉱化作用として輝安鉱が大量に生成しており、アンチモン鉱床を成している (山中ら, 2011 JpGU 発表)。また、応募者らは熱水性石油の元になった有機物は内湾環境で堆積したものであることをバイオマーカー組成から示しており、同海域が始良カルデラ形成時には淡水湖で、その後約 1.3 万年前に海水が浸入した (Yamanaka et al., 2010) ことから、古くとも 1.3 万年以降の堆積層が石油の根源岩だと推定される。これは、同海域の堆積速度が 0.5mm~4.2mm/年と見積もられている (早坂ら, 1976) ことから考えると、深く見積もっても海底から 40m 以浅で石油生

成が起こっている事を示唆している。また、同海域の石油の <sup>14</sup>C 年代測定値は約 6 千年前を示している (未発表) ことも勘案すると、20m 長のコア試料が採取できれば石油生成帯や熱水性鉱化作用が起こっている堆積層を貫いた地層試料が回収できると期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、熱水活動に起因した熱水性石油と熱水鉱化作用といった鉱床形成を束縛している地質的、地球化学的および地球物理学的条件を解明するため、まさに両者の生成が進行中である若尊熱水系から試料を採取することで次の仮説を検証することである。

仮説:「熱水性石油は熱水溜まり縁辺部において通常の石油と同じ 100~150℃で生成する」熱水性石油の生成については、従来、最低でも 250℃を超える温度が必要と考えられてきた。しかし、この 250℃という温度に理論的裏付けは乏しい。実際、若尊熱水系では、これまでの研究から、熱水貯留槽で最高 250℃程度の温度しか期待できず、これまでの常識と異なる。石油生成現場の試料を採取し、変質鉱物の種類や分布、流体包有物の均質化温度、地殻熱流量測定に加え、有機組成の変化との対応を突き詰めることで海底熱水系における石油化に至る有機熱成過程と温度の関係を明らかにし、「熱水環境における oil window」を再定義することが本研究の主目的である。

### 3. 研究の方法

若尊熱水系において長尺 (20m 程度) の柱状採泥を熱水活動中心域から縁辺部にかけてに実施し、間隙流体として含まれる熱水の化学組成と有機バイオマーカー組成による有機物熱成度の分布を明らかにすると共に、熱水変質鉱物組成や酸素同位体比、熱水性沈殿物中の流体包有物から熱水の影響を受けている場所での温度推定を行うことを目指した。具体的な方法は以下の通りである。

#### (1) コア試料採集

コア試料の採集は、海底堆積物試料採集の経験が豊富な専門業者に委託し、20m のピストンコアラを用い、傭船した台船上から降ろすことで実施した。試料は若尊火口の中心から熱水噴出孔のある場所までの 3カ所で 5本採取され、最長 12m のコア試料が回収された。

#### (2) 間隙水の抽出

採取されたコア試料は船上でアウターパイプからインナーパイプを取り出し、3m 毎に切り分けた後、インナーパイプに 50cm 間隔で穴を開け、ファイバー式土壌溶液採取器を用いて行った。採取した間隙水は船上にてアンモニアとシリカの濃度測定を行った。また、

研究室に持ち帰った間隙水について、主成分分析をイオンクロマトグラフと原子吸光を用いて行った。

### (3) 堆積物の処理および分析

3m のインナーチューブ中のコア試料は、陸上にあげた後、速やかに1m長に切り分け、半割した。半割後、一方の試料は堆積構造記載に用い、残り半分を約20cm間隔でサブサンプリングし、粘土鉱物やバイオマーカー分析用に冷蔵し各大学へ持ち帰った。

持ち帰った冷蔵試料は、まず間隙水を採取した深度のものについて水ひにより粘土画分を回収した。また、凍結乾燥後、元素分析および有機成分の抽出を高速溶媒抽出装置を用いて行った。

粘土画分はXRD分析により粘土鉱物組成を求めた後、過酸化水素で有機物を除去し、元素分析を行った。粘土画分分離後の残渣分については鏡下観察を行い、熱水性鉱物が見られる場合には、流体包有物の有無を確認した。

### (4) バイオマーカーによる熟成度評価

抽出された成分について、GCおよびGC/MSを用いてバイオマーカー分析を行った。分析を行ったバイオマーカーは有機物の熟成度指標として良くも位置いられる、ステラン類、ホパン類をはじめ、n-alkaneや多環芳香族類などである。

以上の、本研究で採取したコア試料の分析に加え、これまでに得られた本海域の海底の温度勾配の情報を用い、有機物の熟成度による温度推定とその他の方法で得られた温度情報の対比を通じて、熱水性石油の生成条件を検討した。

## 4. 研究成果

最長で12mのコアしか採集できなかったが、予想通り、10m以深でCPI=1を示すn-alkaneに富む、すなわち石油様炭化水素の生成が確認された。海底面から2m程度の深さで有意な熱水の混入を示すコアも採取され、熱水の混入と有機物のバイオマーカー組成から見た熟成度の評価なども行う事ができたのが本研究の特筆すべき点である。

分析の結果、熱水の影響が限定的で深度と共に単純に温度が上昇すると考えられたWLC2コアにおいて、それにほぼ対応するように各種熟成度指標が熟成を示す方向へ変化し、コア最深部(海底から約8.5m)では、石油の生成・排出が起こっていると判断された。この最深部が示す熟成度を温度に換算するとおおよそ100であった。一方、海底から2m以深で熱水の混入が推測されるWLC1bコアでは一部のバイオマーカーを欠いていたが、WLC2コアに対して低い熟成度を示す指標が多く、100に達していないことが推察された。ただし、バイオマーカーによる温度の見積において、バイオマーカー毎に示す熟

成度がやや異なる、場合によっては予想される傾向と反対の傾向を示すものも見られた。このような特徴は熱水性石油ではよく見られるものであり、一般に生成した石油成分が熱水とともに移動することで熟成のどことなる成分が混合した結果として理解されている。今回の研究では、石油の移動については十分な評価が出来ていないが、複数のバイオマーカーが深度に対しリニアに変化するなど、顕著な移動の証拠は得られていない。バイオマーカーを用いた熟成度評価は、固結した岩石中の有機成分に対して適用されるものであることから、熱水性石油のように未固結かつ含水率の高い環境での熟成度評価には適さない成分が存在する可能性も考えられた。高い水-岩石比における有機物の熟成様式に関する調査も今後の課題になり得る。

一方、粘土鉱物はすべてのサブサンプルから分析に十分な量を回収できるに至らなかったが、モンモリロナイトが多く、イライト/スメクタイト混合相鉱物は一部にしか含まれていなかった。モンモリロナイトは、150以下で生成すると考えられ、バイオマーカーから推定された高くとも120程度の経験温度という見積と調和的である。なお、今回長尺のコア試料採集には至らなかったが、サポナイトなどの150以上の温度帯で生成する粘土鉱物の認められる場所では有意な量の石油様炭化水素の生成は認められていない。このことは、必ずしも高い温度が石油様炭化水素の生成に寄与するわけではないことを示唆している可能性もある。

回収された粘土鉱物には層間にアンモニウムイオンを含むものが認められ、3試料でその窒素同位体比が計測された。間隙水中アンモニアと粘土鉱物中のアンモニウムイオンの窒素同位体比の関係から見積もられた平衡温度は300を超える値となった。恐らく、粘土鉱物に取り込まれたアンモニウムイオンは現在の間隙水中にあるアンモニアと異なる窒素同位体比を持っていたものと考えられ、その結果、矛盾する推定値となったと考えられる。同様に、一部の試料に認められた熱水から沈澱した輝安鉱について硫黄同位体比をもちいた温度の推定も行ったが、間隙水中の硫化水素の硫黄同位体比のばらつきが大きく、200程度から370と幅広い平衡温度が導かれ、議論に用いることが出来なかった。また、流体包有物については、わずかに見出されたbariteなどを詳細に観察したが、見つけることが出来ず、本研究では流体包有物の利用は断念した。

これらのことから、熱水性石油は通常のおil window(60~150)においても十分に短時間(数100年未満)で生成しうることがわかった。一方で、熱水性石油のもう一つの特徴である熱分解性の多環式芳香族炭化水素(PAHs)に富むという特徴について、今回の分析からはわずかししか検出されなかった。PAHsはやはりその生成に高温を必要とする

と考えられるため、より深部で生成され、熱水とともに移動してくるという従来の解釈が正しいものと考えられる。しかし、本海域の熱水性石油中の芳香族画分から得られた<sup>14</sup>C年代が約6000年という値を示す点(山中, 未公表)から考えると、起源となった有機物を含む堆積層は深くとも海底面から50m程度であり、250の温度が期待される深度(数百m)より遥かに浅い。250未満の温度帯でPAHsが生成する条件を特定することも今後の課題と言える。

今回の研究から明らかになった石油様炭化水素の生成条件から、水深200m程度の浅海熱水活動域においても有機物を含む厚い堆積層があれば石油生成が期待できることが改めて確認できた。生成した石油を貯留する地質構造があれば、在来型油田におよばずとも、オイルサンドのような炭化水素資源が期待できるかも知れない。今回解明できなかった課題として、150を超える高温領域で石油様炭化水素があまり見られないのは、生成に要する時間の問題なのか、高い温度がメタンなどのより低分子の炭化水素への分解を加速させ石油生成とはならないのかと言う点があげられる。この点はPAHsに各石油様炭化水素が今回主に見出されていることから、条件によっては有害なPAHsをあまり含まない石油生成帯を見いだせる可能性も有り、資源開発の際の指標になり得るかも知れない。本研究成果はこの様な応用的発展に繋がるものと期待される。

#### 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6件)

藤野恵子・山中寿朗・江原幸雄・藤光康宏 (2015) 鹿児島湾若尊火山口と周辺での熱流量分布. 日本地熱学会誌, Vol. 37(1), 13-26.

<http://ci.nii.ac.jp/naid/40020399397>

Ishibashi, J.-I., Noguchi, T., Toki, T., Miyabe, S., Yamagami, S., Onishi, Y., Yamanaka, T., Yokoyama, Y., Omori, E., Takahashi, Y., Hatada, K., Nakaguchi, Y., Yoshizaki, M., Konno, U., Shibuya, T., Takai, K., Inagaki, F. and Kawagucci, S. (2014) Diversity of fluid geochemistry affected by processes during fluid upwelling in active hydrothermal fields in the Izena Hole, the middle Okinawa Trough back-arc basin. *Geochemical Journal*, Vol. 48(4): 357-369. doi:10.2343/geochemj.2.0311

Miyoshi, Y., Ishibashi, J., Faure, K., Maeto, K., Matsukura, S., Omura, A., Shimada, K., Sato, H., Sakamoto, T.,

Uehara, S., Chiba, H. and Yamanaka, T. (2013) Mg-rich clay mineral formation associated with marine shallow-water hydrothermal activity in an arc volcanic caldera setting. *Chemical Geology*, Vol. 355: 28-44, doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.05.033.

Yamanaka, T., Maeto, K., Akashi, H., Ishibashi, J., Miyoshi, Y., Okamura, K., Noguchi, T., Kuwahara, Y., Toki, T., Tsunogai, U., Ura, T., Nakatani, T., Maki, T., Kubokawa, K., and Chiba, H. (2013) Shallow submarine hydrothermal activity with significant contribution of magmatic water producing talc chimneys in the Wakamiko Crater of Kagoshima Bay, southern Kyushu, Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 258: 74-84. doi: 10.1016/j.jvolgeores.2013.04.007

Kimura, H., Mori, K., Yamanaka, T. and Ishibashi, J.-I. (2013) Growth temperatures of archaeal communities can be estimated from the guanine-plus-cytosine contents of 16S rRNA gene fragments. *Environmental Microbiology Reports*, Vol. 5(3): 468-474. doi:10.1111/1758-2229.12035

Noguchi, T., Hatta, M., Yamanaka, T. and Okamura, K. (2013) Fast Measurement of Dissolved Inorganic Carbon Concentration for Small Volume Interstitial Water by Acid Extraction and Nondispersive Infrared Gas Analysis. *Analytical Sciences*, Vol. 29(1), 9-13. doi: 10.2116/analsci.29.9, JOI: JST.JSTAGE/analsci/29.9

##### [学会発表](計10件)

山中寿朗・島村翔・長塩皓美・山上翔世・大西雄二 (2014) 海底から湧出する流体が支える生態系の広がりとその栄養源に関する研究. 第32回有機地球化学シンポジウム, 湯河原(神奈川), 2014年11月6日

奥西勇介・柏村朋紀・山中寿朗 (2014) 浅海熱水活動域における堆積層中の抽出性有機物組成と熟成の評価. 第32回有機地球化学シンポジウム, 湯河原(神奈川), 2014年11月6日

金銅和菜・奥西勇介・山本智子・山中寿朗 (2014) 鹿児島湾奥部始良カルデラ底から噴出するCO<sub>2</sub>のフラックス見積へのCH<sub>4</sub>酸化の及ぼす影響. 2014年度日本地球化学会第61回年会, 富山大学(富山), 2014年9月16日

山中寿朗・奥西勇介・柏村朋紀・赤司裕

紀 (2014) 島弧-背弧系に関連した海底熱水活動による熱水性石油の生成条件 (招待). 日本地質学会第 121 年学術大会, 鹿児島大学 (鹿児島), 2014 年 9 月 14 日

石橋純一郎・永富健太郎・高橋稔・児玉谷仁・富安卓滋・武内章記・山中寿朗 (2014) 伊豆小笠原弧の海底火山に伴う熱水地球化学. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, パシフィコ横浜 (横浜), 2014 年 4 月 28 日

Kashimura, T., Miyoshi, Y., Furuzawa, Y., Noguchi, T., Takamiya, K., Okumura, R., Ishibashi, J.-I. and Yamanaka, T. (2013) Subvent hydrothermal mineralization and rare metal accumulation within the unconsolidated sediments of Wakamiko submarine crater in Aira Caldera, southern Kyushu, Japan. IAVCEI 2013 Scientific Assembly, Kagoshima Prefectural Citizens Exchange Center (Kagoshima, Japan), 2013 年 7 月 21 日  
Kondo, K., Yamanaka, T., Saka, K., Yamagami, S., Okamura, K., Noguchi, T., Toki, T. and Chiba, H. (2013) CO<sub>2</sub> and methane flux from the submerged Wakamiko Crater in Aira Caldera of Kagoshima Bay, southern Kyushu, Japan. IAVCEI 2013 Scientific Assembly, Kagoshima Prefectural Citizens Exchange Center (Kagoshima, Japan), 2013 年 7 月 21 日

Yamanaka, T., Maeto, K., Akashi, H., Ishibashi, J.-I., Miyoshi, Y., Okamura, K., Noguchi, T., Toki, T., Tsunogai, U., Ura, T., Nakatani, T., Maki, T. and Chiba, H. (2013) Large contribution of the magmatic water to the seafloor hydrothermal fluid at the Wakamiko hydrothermal field and its associated mineralization in Aira Caldera, southern Kyushu, Japan. IAVCEI 2013 Scientific Assembly, Kagoshima Prefectural Citizens Exchange Center (Kagoshima, Japan), 2013 年 7 月 21 日

山中寿朗, 金銅和菜, 柏村朋紀, 石橋純一郎, 長原正人, 井上博靖, 米津幸太郎, 金光隼哉, 野口拓郎, 岡村慶, 土岐知弘, NT12-08 乗船研究者一同 (2013) 金を伴う熱水性輝安鉱床生成の地球化学的束縛条件の解明: NT12-08 次航海概要. ブルーアースシンポジウム '2013, 東京海洋大学 (東京), 2013 年 3 月 14 日

Yamanaka, T., Akashi, H. and Mitsunari, T. (2012) What is the constraint on formation of oil-starved hydrothermal systems in the sediment-rich Okinawa Trough,

southwestern Japan. American Geophysical Union 2012 Fall meeting, Moscone Center (San Francisco, USA), 2012 年 12 月 3 日

〔図書〕(計 1 件)

Ishibashi, J.-I., Okino, K. and Sunamura, M. (eds.) (2015) Subseafloor Biosphere Linked to Global Hydrothermal Systems; TAIGA Concept. Springer Japan, Tokyo, p.666.(研究代表者の山中も editorial board の一人)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

<http://earth.desc.okayama-u.ac.jp/~benthos/aira/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山中 寿朗 (YAMANAKA TOSHIRO)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号: 6 0 3 4 3 3 3 1

### (2) 研究分担者

千葉 仁 (CHIBA HITOSHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号: 3 0 1 4 4 7 3 6

石橋 純一郎 (ISHIBASHI JUN-ICHIRO)

九州大学・大学院理学研究院・准教授  
研究者番号: 2 0 2 1 2 9 2 0

村上 浩康 (MURAKAMI HIROYASU)

独立行政法人産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部門・主任研究員  
研究者番号: 4 0 3 7 1 0 8 3

(H24 H25 年: 削除)

米津 幸太郎 (YONEZU KOTARO)

九州大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 9 0 5 5 2 2 0 8

(H25: 追加)

### (3) 連携研究者

米津 幸太郎 (YONEZU KOTARO)

九州大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 9 0 5 5 2 2 0 8

(H24 H25: 研究分担者)

野口 拓郎 (NOGUCHI TAKURO)

海洋研究開発機構・海洋工学センター・特任技術研究員

研究者番号: 9 0 6 0 0 6 4 3

三好 陽子 (MIYOSHI YOKO)

独立行政法人産業技術総合研究所・特任研究員

研究者番号: なし

藤野 恵子 (FUJINO KEIKO)

(株)マリンワークジャパン・社員

研究者番号: なし