

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26287128

研究課題名(和文)メタンの同位体分子温度指標を用いた海底下地殻内環境の調査

研究課題名(英文) Investigation of subseafloor environments based on methane stable isotopologues

研究代表者

井尻 暁 (IJIRI, Akira)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知コア研究所・主任研究員

研究者番号：70374212

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：熊野海盆海底泥火山および、下北八戸沖石炭層の掘削によって得られた堆積物試料からメタンを抽出し、メタンの生成温度の指標となるクランプトアイソトープを測定した。この結果、熊野海盆泥火山では断層を通じた水の供給により活性化した微生物によるメタン生成の寄与が非常に大きいことが明らかになった。八戸沖石炭層では海底下の微生物の生息限界に近い海底下深部(2500m)でもメタン生成が行われていることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We extracted methane from drilled sediment samples from the submarine mud volcano at Kumano basin and the coal-bearing formation off Shimokita. Based on methane clumped isotope, which is a proxy of formation temperature of methane, we revealed the large contribution of microbial methanogenesis in deep subseafloor at both site.

研究分野：地球化学

キーワード：メタン クランプトアイソトープ 海底下地殻内環境

1. 研究開始当初の背景

メタンは海底下地殻内環境における事象に密接に関係する物質の一つであり、主に海底下浅部において、微生物により生成される微生物起源メタン、海底下深部の高温下 (>60~100°C) で有機物の熱分解により生成される熱分解起源メタン、その他、無機炭素化合物から触媒を介して非生物的に生成する非生物メタンがある。これらはその生成場から、流体とともに断層や破砕帯などを通じて移流・拡散していくことから、流体中のメタンの起源を推定することで、流体の移動経路を推定したり、直接観察することが難しい地殻内での生物地球化学的過程(微生物活動や有機物の分解・熱熟成過程など)を調べたりすることができる。

従来、メタンの起源を知るための指標として、その炭素・水素安定同位体比が用いられてきた。これらの安定同位体比は、メタンの前駆体の持つ同位体比の違いや、それぞれの生成過程における物理化学条件の違いに伴う同位体分別により複雑に変化するため、メタンの起源を確定する指標としては不完全であった。しかし近年、メタンの生成温度を知るための画期的な方法が発表された。これは、クランプトアイソトープと呼ばれる、重い同位体同士である¹³CとDの¹³C-D結合をもつメタン分子(¹³CH₃D)の存在量が、メタンの生成温度に依存することを利用し、メタンの生成深度を見積もるという手法である。

2. 研究の目的

本研究は、海底下地殻内環境における、微生物活動、炭化水素鉱床の形成、地震活動に伴う流体移動といった物質循環過程の理解を最終的な目標とした。そのために、これらの事象に密接に関係するメタンの挙動の詳細をまず明らかにすることをめざして、メタンの生成温度の指標となる特殊な同位体分子(一つのメタン分子中に重い同位体¹³CとD両方を含むメタン分子:¹³CH₃D)の定量システムを開発し、上記の様々な地殻内環境から得られたメタンの¹³CH₃D分析を行い、従来メタンの起源の推定に利用されている他の化学指標と組み合わせ、これまで不確定であったメタンの起源深度や移動過程についての定量的な情報を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

レーザー同位体分光法を用いた¹³CH₃Dの高精度の分析システムを確立した。メタンのクランプトアイソトープを定量するために扇形磁場型質量分析計が用いられているが、存在量が数ppm以下の¹³CH₃Dを定量するためには、高分解能(m/m: 20000~25000)の同位体質量分析計が必要であり、さらに妨害イオンの影響を補正する必要があるためその分析は非常に難しい。これに対して、量子カスケードレーザーを用いた波長可変赤外線レーザー差分吸収分光法による、メタンのク

ランプトアイソトープの定量法が報告されている(Ono et al., 2014)。この手法は、赤外領域におけるメタンの同位体分子それぞれの吸収波長が異なることを利用し、その吸光度から目的とする同位体分子を定量するものである。分析手法が確立できた後、ケーススタディーとして様々な地殻内環境のメタンについて分析を行った。

4. 研究成果

(1) レーザー同位体分光法を用いたメタンクランプトアイソトープ分析システムの確立

平成26年度に、メタンのクランプトアイソトープ定量のためのレーザーユニットを選定し購入した。当初の予定では、このレーザーユニットを二酸化炭素のクランプトアイソトープ測定用検出器に取り付ける予定であったが、調整なしでは十分な感度を得ることができないことが明らかとなった。

このため、研究計画を変更し、レーザー同位体分光システムを確立していたマサチューセッツ工科大学との共同研究として、平成27年度以後に予定していた様々な地殻内環境メタンのクランプトアイソトープの測定を依頼した。

メタンのクランプトアイソトープの測定システムは平成28年度に完成した。平成26年度に購入済みのレーザーユニットを取り付ける検出器プラットフォームを導入し、自動開閉バルブ・可変ボリューム調整ペロースを組み合わせたガス試料導入部を自作して分析システムを確立した。またメタンクランプトアイソトープ分析のために、ガスクロマトグラフと、自動切り替えバルブで構成されるメタンの自動精製・濃縮ラインを作成し、様々なタイプの試料からメタンの抽出を行えるシステムを確立した。

(2) 熊野海盆海底泥火山のメタン

マサチューセッツ工科大学との共同研究として、地球深部探査船「ちきゅう」によって熊野海盆の海底泥火山の掘削試料から得られたメタンについて、メタンの生成温度の指標となるクランプトアイソトープの測定を依頼した。紀伊半島沖熊野前弧海盆に位置する海底泥火山の山頂付近の堆積物中にはメタンハイドレートが多く含まれ、メタンが海底下から泥火山を通じて大量に供給されてきた可能性が示唆される。掘削によって得られた試料中のメタンの炭素・水素同位体比および、メタン/エタン濃度比から熊野海盆海底泥火山のメタンの90パーセント以上が微生物起源であることが示唆されていた。このことから、泥火山の存在する熊野海盆の海底下の地層中、もしくは泥火山の噴出泥内部で、メタンハイドレートを形成するほど大量のメタンを生成する活発な微生物活動があることが示唆されるが、堆積物中のどこでメタンが生成されているはわからなかった。測

定が行われたガス試料は、圧力を保持したまま地層試料を採取した保圧コアから抽出しており、掘削試料の回収中におけるメタンのコンタミや脱ガスの影響がない試料である。クランプトアイソトープの値はメタンの生成温度が約 30 であることを示し、低温下での微生物によるメタン生成という推定と整合的な結果が得られた。メタンの 90 パーセント以上が微生物起源である場合、微生物起源メタンの生成温度は 17 ~ 30 であり、泥火山周辺の地温勾配からメタンが生成した深度は海底下 400 ~ 1000m と推定される。この深度は泥火山の噴出泥の起源と考えられる高間隙圧層の深度 (400m ~ 700m) と整合的であり、泥火山を噴出させた「泥だまり」の中で微生物によるメタン生成が活発であったことを示す (投稿中, 学会発表、 、)。

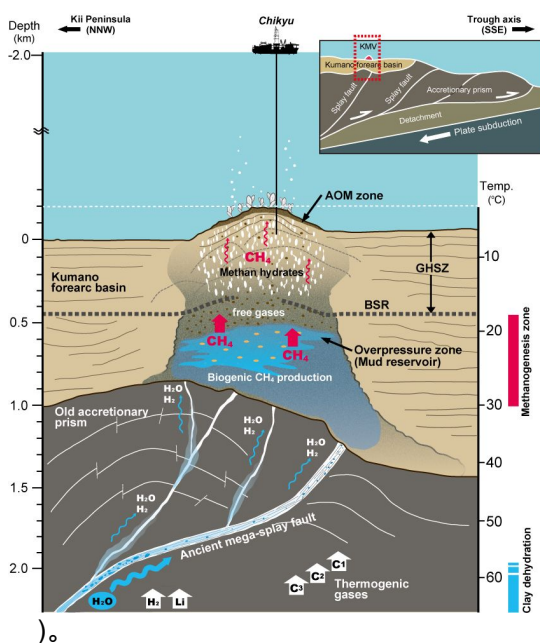


図 1 熊野海盆泥火山のメタンクランプトアイソトープから明らかになった泥火山内のメタン生成場の概念図

(3) 下北八戸沖石炭層のメタン

マサチューセッツ工科大学との共同研究として、国際統合掘削計画 (IODP) 第 337 次航海において下北八戸沖の海底下 2km の石炭 (褐炭) 層より採取したメタンのクランプトアイソトープの測定を依頼した。測定が行われたガス試料は、掘削孔内に下ろした現場型採水器によって圧力を保持したまま採取した地層水試料から抽出したものであり、炭素・水素同位体比とメタン/エタン濃度比から、メタンが水素酸化型メタン生成によって生成したことが示唆されていた。クランプトアイソトープの測定結果は、メタンの生成温度が約 70 であることを示した。石炭層の深度での温度は約 55 であり、70 という生成温度は、石炭層中のメタンが石炭の埋没の過程で微生物によって生成され蓄積されてい

ったものではなく、現場付近の深度で微生物により生成された可能性が高いことが明らかとなった。この結果はメタンのクランプトアイソトープが、メタンの生成過程や生成環境を知る上で重要な手がかりとなることを示す (雑誌論文)。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 10 件)

Ijiri, A., Ikegawa, Y., Inagaki, F. (2017) Data report: permeability of ~1.9 km deep coal-bearing formation samples off the Shimikita Peninsula, Japan. In Inagaki, F., Hinrichs, K.-U., Kubo, Y., and the Expedition 337 Scientists, *Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program, 337*: Tokyo (Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc.).

doi:10.2204/iodp.proc.337.202.2017 査読有
Yanagawa, K., Ijiri, A., Breuker, A., Sakai, S., Miyoshi, Y., Kawagucci, S., Noguchi, T., Hirai, M., Schippers, A., Ishibashi, J., Takaki, Y., Sunamura, M., Urabe, T., Nunoura, T., and Takai, K. (2017) Defining boundaries for the distribution of microbial communities beneath the sediment-buried, hydrothermally active seafloor. *ISME Journal*, 2, 529–542.

doi: 10.1038/ismej.2016.119 査読有
Nobuhara, T., Onda, D., Sato, T., Aosawa, H., Ishimura, T., Ijiri, A., Tsunogai, U., Kikuchi, N., Kondo, Y., Kiel, S. (2016) Mass occurrence of the enigmatic gastropod *Elmira* in the Late Cretaceous Sada Limestone seep deposit in southwestern Shikoku, Japan. *Palaeontologische Zeitschrift*, 4, 701–722.

doi: 10.1007/s12542-016-0326-4 査読有
Toki, T., Itoh, M., Iwata, D., Ohshima, S., Shinjo, R., Ishibashi, J., Tsunogai, U., Takahata, N., Sano, Y., Yamanaka, T., Ijiri, A., Okabe, N., Gamo, T., Muramatsu, Y., Ueno, Y., Kawagucci, S., Takai, K. (2016) Geochemical characteristics of hydrothermal fluids at Hatoma Knoll in the southern Okinawa Trough. *Geochemical Journal*, 50, 493–525. doi: 10.2343/geochemj.2.0449 査読有

Kikuchi, S., Makita, H., Konno, U., Shiraishi, F., Ijiri, A., Takai, K., Maeda, M., Takahashi, Y. (2016) Limited reduction of ferrihydrite encrusted by goethite in freshwater sediment. *Geobiology*, 14, 374–389.

doi: 10.1111/gbi.12181 査読有

Kubo, Y., Hitomi, Y., Ijiri, A. (2015) Experiments on interstitial water squeezing at high pressure using water-gathering plates. *JAMSTEC Report of Research and Development*, 21, 17–22.

doi: http://doi.org/10.5918/jamstecr.21.17 査読有

Inagaki, F. et al. (45 名中 8 番目) (2015)
Exploring deep microbial life in coal-bearing
sediment down to ~2.5 km below the ocean
floor. *Science*, 3429, 420–424.
doi: 10.1126/science.aaa6882 査読有
Nishio, Y., Ijiri, A., Toki, T., Morono, Y.,
Tanimizu, M., Nagaishi, K., Inagaki, F.
(2015) Origins of lithium in submarine mud
volcano fluid in the Nankai accretionary
wedge. *Earth and Planetary Science Letters*,
414, 144–155.
doi: 10.1016/j.epsl.2015.01.018 査読有
Noguchi, T., Fukuba, T., Okamura, K., Ijiri,
A., Yanagawa, K., Ishitani, Y., Fujii, T.,
Sunamura, M. (2015) Distribution and
Biogeochemical Properties of Hydrothermal
Plumes in the Rodriguez Triple Junction. In:
Subseafloor Biosphere Linked to Global
Hydrothermal Systems; TAIGA Concept, K.
Okino, J. Ishibashi and M. Sunamura (eds.),
Springer, 194–204. 査読有
Toki, T., Higa, R., Ijiri, A., Tsunogai, U.,
Ashi, J. (2014) Origin and transport of pore
fluids in the Nankai accretionary prism
inferred from the chemical and isotopic
compositions of pore water at cold seep sites
off Kumano. *Earth, Planets and Space*, 66,
137.
doi: 10.1186/s40623-014-0137-3 査読有
Yanagawa, K., Breuker, A., Schippers, A.,
Nishizawa, M., Ijiri, A., Hirai, M., Takaki, Y.,
Sunamura, M., Urabe, T., Nunoura, T., Takai,
K. (2014) Microbial community
stratification controlled by the subseafloor
fluid flow and geothermal gradient at the
Iheya North hydrothermal field in the
Mid-Okinawa Trough (IODP Expedition
331). *Applied and Environmental*
Microbiology, 80, 6126–6135.
doi: 10.1128/AEM.01741-14 査読有

〔学会発表〕(計 7 件)

井尻 暁 熊野海盆第五泥火山堆積物中の
メタンハイドレートの起源 日本地質学
会第 123 年学術大会 明治大学(東京都・
杉並区) 2016/09/12

井尻 暁、土岐 知弘、安慶名 昴、星野 辰
彦、町山 栄章、芦 寿一郎、稲垣 史生 種
子島沖海底泥火山における水とメタンの
起源 日本地球惑星科学連合 2016 年大会
幕張メッセ(千葉県・千葉市)
2016/05/24

Ijiri, A., Wang, D.T., Ono, S., INAGAKI, F.
Origin of biogenic methane in the Nankai
submarine mud volcano based on methane
stable isotopologues. Goldschmidt
Conference, PACIFICO YOKOHAMA,
Yokohama, Kanagawa 2016/06/29

稲垣史生、井尻 暁 海底泥火山深部生命
圏の実態解明にむけて 平成 27 年度日本

地質学会 信州大学(長野県・長野市)

2015/09/13

井尻 暁、町山 栄章、稲垣 史生、芦 寿
一郎 種子島沖海底泥火山の新規流出泥
流調査速報 日本地質学会 122 年学術大
会 信州大学(長野県・長野市)

2015/09/13

井尻 暁、稲垣 史生 熊野海盆海底泥火
山における深部流体・ガスの供給と起源
および生物地球化学プロセスについて日
本地球化学会第 62 回年会 横浜国立大
学(神奈川県・横浜市)2015/09/18

Ijiri, A., Inagaki, F., Occurrence of microbial
acetate-oxidation in ~2 km-deep
coal-bearing sediments off the Shimokita
Peninsula, Japan (IODP Expedition 337)
AGU Fall Meeting San Francisco, USA,
2015/12/15

6 . 研究組織

(1)研究代表者

井尻 暁 (IJIRI, Akira)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知
コア研究所・主任研究員

研究者番号：70374212

(2)研究分担者

坂井 三郎 (SAKAI, Saburo)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・生物
地球化学研究分野・技術研究員

研究者番号：90359175