

メタン湧水炭酸塩岩中の残留炭化水素ガスの起源：湧水由来か二次的なガスか？

Origin of residual hydrocarbon gases within fossil methane-seep carbonates: original vs. secondary gases

*宮嶋 佑典¹、井尻 暁²、長谷川 卓³

*Yusuke Miyajima¹, Akira Ijiri², Takashi Hasegawa³

1. 京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻地質学鉱物学分野、2. 海洋研究開発機構高知コア研究所、3. 金沢大学理工研究域自然システム学系

1. Department of Geology and Mineralogy, Division of Earth and Planetary Sciences, Graduate school of Science, Kyoto University, 2. Kochi Institute for Core Sample Research, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC), Japan, 3. Department of Earth Sciences, Faculty of Natural System, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Japan

メタン湧水でメタンの嫌氣的酸化に伴い形成される炭酸塩岩は、湧水や湧出ガスの化学組成の記録媒体として注目されている。現世や地質時代のメタン湧水炭酸塩岩からは、メタンなどの炭化水素ガスが抽出されるという報告がわずかにある。そのような炭酸塩残留ガスは、過去の湧出ガスや湧水の起源を知る手掛かりになりうるが、残留ガスは過去の湧水に含まれていたものだけでなく、炭酸塩岩の埋没と熱熟成の過程で二次的に捕獲されたものを含む可能性もある。本研究では、日本の新第三紀のメタン湧水炭酸塩岩から炭化水素ガスを抽出し、それらが二次的なプロセスにのみ由来するものかどうかを、ガスの分子組成や安定炭素同位体比に基づき検証した。研究試料は長野県の中部中新統別所層（穴沢赤怒田）と、新潟県の上部中新統能生谷層（中ノ俣）で採取した。炭酸塩試料を粉末化して酸で溶解することで、メタン、エタン、プロパンが抽出できた。抽出された炭化水素ガスは、Bernard et al. (1976) や Berner and Faber (1996) などによる従来の分類では説明できないことがわかった。メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値 (-67.2‰ ~ -38.1‰ vs. VPDB) によらず、メタン/ (エタン+プロパン) 比 ($C_1/(C_2 + C_3)$) は2~30と常に低い値を示した。エタンとプロパンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は -83.7‰ にもなる異常に低い値を示し、共存するメタンよりも低い場合があった。穴沢赤怒田では $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$ 、中ノ俣では $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ というトレンドを示した。以上の特徴は、一般的な熱分解ガスとは矛盾する。 $\delta^{13}\text{C}$ 値の異常に低いガスは、炭酸塩岩に含まれる ^{13}C に著しく乏しい有機物 ($\delta^{13}\text{C} < -100\text{‰}$) が二次的に熱分解したことで生成したと考えられる。「逆転した」同位体比トレンドは、1) 堆積物中のケロジェンに由来し、炭酸塩岩周囲の地層を移動してきた通常の熱分解ガス、および2) 炭酸塩内有機物の二次的な熱分解によって生成した、 ^{13}C に著しく乏しくかつエタン、プロパンに富む熱分解ガス、の二成分の混合によって説明できる。調査地点間での残留ガスの同位体比トレンドの違いは、二次的な熱分解ガス成分の混合率や分子組成の違いによると考えられる。一方で、中ノ俣のガスで見られた $C_1/(C_2 + C_3)$ 比と同位体比トレンドは、熱分解ガスに加えて微生物メタンの混合を示唆している。メタンと炭酸塩の炭素同位体比は有意な正の相関を示し、メタン酸化によって生成した重炭酸イオンから沈殿した炭酸塩中に、酸化されたメタンが保存されている可能性がある。このことから、中ノ俣の炭酸塩岩より抽出したメタンは、中新世の湧水由来の微生物メタンを含んでいるかもしれない。

キーワード：炭酸塩、炭素同位体比、冷湧水、エタン、メタン、プロパン

Keywords: Carbonate, Carbon isotope ratio, Cold seep, Ethane, Methane, Propane