

学 位 論 文 題 名

Stable isotopic studies on fluid and gas migration
in forearc sediments(前弧域堆積物中の流体およびガスの移動過程に関する
安定同位体地球化学的研究)

学位論文内容の要旨

海洋プレート沈み込み帯の付加体から島弧までの前弧域は、陸源碎屑物の供給、高い生産性により、厚い堆積物に覆われている。この前弧域では、厚い堆積物やプレート沈み込みに伴う高い圧力により、断層や泥ダイアピルを通じて、堆積物中の間隙流体の移流・海底への湧出がおこると考えられている。本研究では、このような前弧堆積物中の間隙流体と、流体から沈殿した自生炭酸塩岩の化学分析を行い、海洋プレート沈み込み帯における流体やガスの起源や移動過程を明らかにする研究を行った。本研究では、まず、実際の試料の分析に先立ち、微量でしか得られない堆積物中間隙流体の酸素同位体比のための簡易・高感度の測定法を確立した。また、過去の流体中の溶存炭化水素ガスの指標として、自生炭酸塩岩中に微量に含まれる炭化水素ガスの存在に着目し、炭化水素ガスの抽出、炭素同位体比測定法を確立した。炭化水素ガスの抽出、炭素同位体比の測定は、粉末にした炭酸塩試料を純ヘリウム雰囲気下にて 100%リン酸で溶かし、出てきたガスをガスクロマトグラフィー直結の燃焼炉付き連続フロー型質量分析器に導入することで行った。これらの、新手法、新指標を実際の試料に応用することで、より詳しく過去から現在の流体の起源、移動過程の解明を行うことが可能となった。

調査地域は、1) 熊野前弧海盆の海底泥火山、2) 三陸沖前弧域、3) 北海道北部中川町の上部白亜系大曲層中に産出する海底湧水起源自生炭酸塩岩である。

1) 熊野海盆泥火山から採取された堆積物コアから抽出した間隙流体の分析の結果、塩化物イオン濃度は、すべてのコアで深度の増加とともに低くなる傾向を示し、最大で 5%の異常がみられた。また酸素同位体比 (+0.4~+1.2 ‰ SMOW) は塩化物イオン濃度の低下に伴い大きく、水素同位体比 (-1.3~-2.5 ‰ SMOW) は、塩化物イオン濃度の低下に伴い低くなる傾向を示した。このような、低塩化物イオン濃度で、高い酸素同位体比、低い水素同位体比をもつ間隙水の起源としては、粘土鉱物の脱水が考えられる。また、溶存炭化水素の成分組成 (メタン/エタン比: <100)、炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$: -60~-30 ‰) の分析により、熊野泥火山の間隙流体は一般の海底よりも地下深部で生成された熱分解起源の炭化水素ガスに富んでいることがわかった。粘土鉱物の脱水反応や有機物の熱分解は、一般の海底下数 km の高温・高圧下で起こるとされている。これらの結果より、泥ダイアピルが海底に噴出した海丘頂上部には、海底下数 km に普遍的に存在する一般的な流体が供給されていることが確

認められた。また、泥火山山頂から得られた自生炭酸塩岩の炭素・酸素同位体比の分析結果から、炭酸塩が現在の間隙流体と同様、メタンを含み酸素同位体比の大きい流体から形成されたことを明らかにした。さらに、自生炭酸塩中に微量に含まれる炭化水素ガスの抽出、炭素同位体比の測定を行った結果、炭素同位体比が約-40‰前後と熱分解起源の値をとることから、過去の流体中の炭化水素ガスも現在と同じ熱分解起源であることを明らかにした。これらの結果から、過去～現在の熊野泥火山の間隙流体の化学的性質は変化していないことが明らかになった。

2) ODP 計画により三陸沖日本海溝前弧海盆で掘削された 2 本の深海掘削コア Site 1150、1151 (全長約 1200m) から得られた堆積物中の炭化水素ガスの炭素同位体比 (-55~-70‰) と、メタン/エタン比 (2000 以上) から、大部分の炭化水素ガスが微生物起源であることを明らかにした。ただし、Site1150 では、コア下部に破碎帯が見られ、この破碎帯付近では、地温が 50℃以下であるにもかかわらず、エタン濃度が高く、メタンの炭素同位体比も-55‰と大きい熱分解起源の炭化水素ガスの混合の兆候が見られることから、破碎帯を通じて熱分解起源炭化水素ガスが供給されていることを発見した。この破碎帯は付加体形成の際にできたスラスト断層に起因するものと考えられており、地下深部で形成された熱分解起源炭化水素ガスが断層から破碎帯を通じて移流してきた可能性が示唆される。

また、この深海掘削コアからは多数の自生炭酸塩岩が回収されており、これらの炭素同位体比 (-24~+12‰) から、自生炭酸塩が硫酸還元帯からメタン生成帯で形成されたことを明らかにした。さらに炭酸塩の酸素同位体比と地温勾配から、自生炭酸塩岩の形成深度を見積もり、炭酸塩岩が形成された過去も、現在と同じく、硫酸還元帯が海底下 100 m よりも浅かったことを明らかにした。また、自生炭酸塩岩中の炭化水素ガスと、堆積物から得られた炭化水素ガスの炭素同位体比を比較すると、それらは良く一致していた。この結果は、自生炭酸塩岩中の炭化水素ガスが、周囲の炭化水素ガスの炭素同位体比を保存していることを示すことから、自生炭酸塩岩中の炭化水素ガスが過去の流体の指標として有用であることが明らかになった。

3) 北海道北部中川町に産出する前弧海盆堆積物である上部白亜系大曲層から発見された炭酸塩岩の炭素同位体比を測定し (約-40‰)、炭酸塩岩が過去の湧水中に含まれるメタンの嫌氣的酸化の結果形成されたことを明らかにした。またこの炭酸塩岩中から抽出した炭化水素は、これまでに報告例の無い特異な炭素同位体比、成分組成を示した。微生物起源の炭化水素に比べ、メタンに対するエタン+ブタンの比が 2~4 桁高い値を示す一方、メタンの炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) は約-65‰で微生物起源の値を示した。また他の炭化水素ガス (プロパン~ブタン) は、これまでに報告されている炭化水素ガス (-55‰) に比べ非常に $\delta^{13}\text{C}$ 値が低く (-55~-165‰)、炭素数が大きい炭化水素ガスほど $\delta^{13}\text{C}$ 値が低かった。通常の微生物起源、熱分解起源の炭化水素ガスは、炭化水素の炭素数が大きくなるほど炭素同位体比が大きくなり、前駆体である有機物の値に近づくのに対し、大曲層炭酸塩岩中の炭化水素ガスはこれとは、逆のパターンを示した。このように通常と逆のパターンをもつ炭化水素として、隕石中や、地球上では地殻深部など、極端に高温・高圧下で無機的に形成された非生物起源炭化水素ガスが報告されている。しかし、エタン、プロパン、ブタンの炭素同位体比、濃度の変化を詳細に検討した結果、この大曲石灰岩中の炭化水素ガスは、微生物起源炭化水素 ($\delta^{13}\text{C}$ メタン < -60‰) と、通常の堆積物中の有機物 ($\delta^{13}\text{C}$ = -30~-20‰) の熱分解で生成した炭化水素ガスと、非常に $\delta^{13}\text{C}$ 値が低い嫌氣的メタン酸化微生物起源有機物 ($\delta^{13}\text{C}$ < -100‰) が熱分解で生成した特殊なガスが混合したものであるという結論が得られた。

学位論文審査の要旨

主査 教授 蒲生俊敬
副査 教授 鈴木徳行
副査 助教授 角皆潤
副査 教授 大場忠道

(北海道大学大学院地球環境科学研究科)

学位論文題名

Stable isotopic studies on fluid and gas migration in forearc sediments

(前弧域堆積物中の流体およびガスの移動過程に関する
安定同位体地球化学的研究)

海洋プレート沈み込み帯の前弧域深海底は、陸起源堆積物の供給や高い生物生産性の故に、厚い堆積物に覆われ、その内部では圧縮力を受けて間隙流体が移動し、海底面から湧出する場合もある。このような前弧域における流体循環は、大規模な地殻変動（地震）や泥火山形成と密接に関連していると考えられているが、その実態解明はまだ緒についたばかりで、流体の地球化学的特徴についてはほとんど明らかにされていない。本研究は、日本周辺海域の前弧域に着目し、間隙流体と流体から沈殿した自生炭酸塩岩の化学および同位体組成を斬新で独創的な分析手法を駆使して詳細に調べ、間隙流体や流体中のガス成分の起源と移動過程を明らかにしたものである。

本研究で開発された新しい分析手法として、1) 極微量（数mg）の間隙流体試料についても酸素同位体比測定を可能とする簡易かつ高感度分析法、2) 自生炭酸塩岩中に微量に含まれる炭化水素ガスの抽出、炭素同位体比測定法、がある。これらの手法を用いることで、より詳しく過去から現在の流体の起源、移動過程の解明を行うことが可能となった。本研究の調査対象は、1) 南海トラフ沈み込み帯北側の熊野前弧海盆で最近発見された海底泥火山群、2) 三陸沖前弧域、および3) 北海道北部中川町の上白亜系大曲層中の海底湧水起源自生炭酸塩岩と多岐にわたる。1) については、泥火山の間隙流体中の塩化物イオン濃度、水素・酸素同位体組成、メタン・エタンなど炭化水素濃度とこれらの炭素同位体比より、粘土鉱物の脱水によって塩化物イオン濃度が海水より低いこと、および地下深部における有機物の熱分解で生成した炭化水素ガスを含んでいることを初めて明らかにした。2) については、ODP計画で得られた深海掘削コア中の炭化水素ガスおよび自生炭酸塩岩の化学的特徴をもとにこれらの形成過程を明らかにした。

3) の炭酸塩岩については、過去の湧水中に含まれるメタンの嫌氣的酸化によって生成したことを示すとともに、これまでに例のない特異な炭化水素ガスを内包することを明らかにした。

本研究で得られた多くの新知見は、前弧域における地球化学的研究の進展に大きく貢献したもので、今後この研究分野に多大な影響を与えるものとして高く評価される。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。