

Atlantis Massif における蛇紋岩・玄武岩・炭酸塩岩の炭化水素

○三瓶良和 (島根大学), Amila Ratnayake (島根大学, Uva Wellassa 大学),
池原 実 (高知大学)

最下部地殻～最上部マントル由来岩石中に存在する有機物とその起源および地下生命圏との関係を推察するため、本研究では IODP Expedition 357 (Atlantis Massif) により採取された「蛇紋岩化作用を被った比較的若い超塩基性～塩基性岩試料」を用いて炭化水素等の研究を進めている。これまでの結果では、この岩石系に無機起源炭化水素、生物起源化石炭化水素および現バクテリア起源炭化水素等が共存していることが示唆され、複雑な有機物ワールドが構築されていることが明らかになりつつあるので、その概要を報告する。

試料と方法

IODP Expedition 357で採取されたコア試料の最上部に存在する蛇紋岩等の岩石22試料(蛇紋岩優勢岩11試料、玄武岩優勢岩6試料、炭酸塩岩優勢岩3試料、タルク等優勢岩2試料)を用いた。これらの試料は全て1cm径程度に細かく割れ部分的に細片化および粉末化していた。これらの試料について、岩石記載、CHNS元素組成、全岩炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値、GC-MS分析による炭化水素組成の測定を行い、特に大きな岩片の多い6試料(蛇紋岩3試料、玄武岩1試料、炭酸塩岩2試料)については、連続三段階の炭化水素抽出を行いGC-IR-MS分析による n アルカン分子レベルでの $\delta^{13}\text{C}$ 値の測定を行った。この三段階抽出とは、粒外・粒間に存在するものを分析するための第一段階抽出(そのままの試料をジクロロメタン+メタノール溶液(9+1)で約30分超音波抽出したのちステンレススパテュラで約100回攪拌後1日静置し、さらに約100回攪拌して上澄みを分取濃縮しヘキサンで抽出して100 μl としたもの。分画はしていない。)、続いてその試料をそのままさらに十分念入りに抽出した第二段階抽出(60 $^{\circ}\text{C}$ ソックスレー抽出48時間)、さらにはその岩片試料を砕いて粉末化し粒内の抽出を行った第三段階抽出(鉄乳鉢で粉末化し、60 $^{\circ}\text{C}$ ソックスレー抽出48時間)の段階的連続抽出プロセスのことである。この抽出によって、第一段階抽出物では主に「鉱物粒子外側・開放系岩石クラック間に存在する外界からのコンタミネーションを含む有機物(バクテリア有機物を含む)」、第二段階抽出物では主に「鉱物粒子外側・開放系岩石クラック間に固着して存在する有機物(バクテリア有機物を含む)」、そして第三段階抽出物では主に「鉱物粒子内側・閉鎖系岩石クラック中に存在する有機物(マントル起源有機物を含む)」を見ることが出来る。使用した機器はそれぞれ、バルクCHNS元素分析ではFISONS EA1108(島根大学)、バルク炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値の測定ではThermo Finnigan FLASH EA1112-DELTA plus Advantage(高知大学海洋コア総合研究センター)、GC-MS分析では島津製作所製QP-2010(島根大学)、GC-IR-MS分析ではThermo Finnigan TRACE-GC Combustion III(高知大学海洋コア総合研究センター)である。

分析結果

(CHNS元素分析)

TOC濃度は、蛇紋岩優勢岩が 0.038 ± 0.014 (0.010~0.055)%,玄武岩優勢岩が 0.091 ± 0.025 (0.067~0.126)%,炭酸塩優勢岩が 0.107 ± 0.039 (0.066~0.144)%,タルク優勢岩が 0.055 (0.017~0.092)%,であり、平均

値でみれば、炭酸塩優勢岩>玄武岩優勢岩>タルク優勢岩>蛇紋岩優勢岩となったが、炭酸塩炭素濃度と TOC 濃度の間には相関関係は認められなかった。TH 濃度の高い蛇紋岩優勢岩の TOC 濃度は玄武岩優勢岩および炭酸塩優勢岩よりも低く、タルク優勢岩のイオウ濃度は高かった。

(全岩の炭素安定同位体比)

全岩炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、蛇紋岩優勢岩が -14.8 ± 3.6 ($-20.2\sim -10.5$) ‰ vs. PDB、玄武岩優勢岩が -16.0 ± 5.1 ($-20.7\sim -8.6$) ‰、タルク優勢岩が -15.4 ($-15.6\sim -15.3$) ‰、炭酸塩優勢岩が 4.8 ± 0.7 ($4.2\sim 5.6$) ‰であり、平均値では、炭酸塩優勢岩>蛇紋岩優勢岩>タルク優勢岩>玄武岩優勢岩となった。蛇紋岩優勢岩と玄武岩優勢岩については、TOC濃度が増加すると全岩 $\delta^{13}\text{C}$ 値が減少する傾向が認められた。

(炭化水素組成)

全 n アルカン濃度は、蛇紋岩優勢岩が 39.6 ± 50.7 ($0.3\sim 169.1$) $\mu\text{g}/\text{rock}$ 、玄武岩優勢岩が 7.1 ± 9.7 ($0.6\sim 21.6$) $\mu\text{g}/\text{rock}$ 、タルク優勢岩が 11.9 ($1.1\sim 22.6$) $\mu\text{g}/\text{rock}$ 、炭酸塩優勢岩が 155.7 ± 124.1 ($40.4\sim 124.1$) $\mu\text{g}/\text{rock}$ であり、平均値では、炭酸塩優勢岩>蛇紋岩優勢岩>タルク優勢岩>玄武岩優勢岩となった。蛇紋岩優勢岩は単位TOC濃度あたりの全 n アルカン濃度が高いのが特徴である。第一段階抽出の n アルカン組成は、全 n アルカン濃度の低いものは $n\text{C}_{25}$ 以下のところで偶数炭素優位性が見られバクテリア活動の影響が示唆された。全 n アルカン濃度の高いものは $n\text{C}_{23-24}$ 付近を頂点とするなだらかな分布をしており偶数・奇数炭素優位性は見られず、天然の石油炭化水素に似た分布を示し、かつ分子化石バイオマーカーであるステラン類・ホパン類・プリスタン・フィタンが伴われた。第二段階抽出物で $n\text{C}_{25}$ よりも炭素数が多いものには僅かながら奇数優位性がみられるものがあり、現世の陸上高等植物ワックス成分が熱分解を受けずに残っていた。

(炭化水素の炭素安定同位体比)

n アルカン分子の $\delta^{13}\text{C}$ 値については、全試料については、第三段階抽出のものは第一段階・第二段階のそれよりも2~5‰ほど重く、 n アルカンの炭素数が大きいほどその差が大きい。特に蛇紋岩優勢岩と玄武岩優勢岩では第三段階抽出のものは-17‰ vs. PDB程度と重かった(最も重いものは蛇紋岩優勢岩で-13‰程度)。

まとめ

炭化水素類については、①「熱水の影響または続成作用によって生成され移動し取り込まれた石油炭化水素」、②「フィッシャートロプシュ反応で無機的に生成された n アルカン等」、③「バクテリア活動で生成された炭化水素類」の三者が混合して存在していると考えられる。鉱物粒子外側・開放系岩石クラック中には①②③が、鉱物粒子内側・閉鎖系岩石クラック中には②が多く含まれていた。これらの結果は、蛇紋岩形成場において発生した水素がフィッシャートロプシュ反応に使われて $n\text{C}_{30}$ 程度までの n アルカンを生成し、それに伴う熱水活動は周辺堆積物を短期間で熟成させて石油炭化水素を生成させ、同時にそこではバクテリア活動が起こっていたこと(またはバクテリア起源炭化水素が移動してきたこと)を意味する。さらに「サブダクションから上部マントルに供給されて分解し残った炭化水素類」が加わった可能性もある。以上のことは、下部地殻~上部マントルでは、多数の起源の炭化水素類が共存する地下有機物圏が形成されていることを示唆している。