

論文の要旨

Methane-derived carbonates from the Gulf of Mexico and the Nankai Trough: Are they related to gas hydrate dissociation?

(メキシコ湾と南海トラフにおけるメタン由来炭酸塩:ガスハイドレート分解と関係するか?)

氏名 CHEN YIFENG (チン イーフェン/陳 毅 風)

目 的

ブレークリッジ、カスカディアマージン、南海トラフなどガスハイドレートが分布する海域でメタン由来の炭酸塩とガス噴出が共存する例が多数報告されている。この事からメタン由来炭酸塩の生成にはガスハイドレートの分解が関係しているのではないかと考えられている。しかし二つの現象の直接的関係を示す証拠は明らかにされていない。さらにメタンのデッドカーボン効果によりメタン由来炭酸塩の生成年代を決める事は難しい。多くの研究者は最終氷期におけるガスハイドレートの分解によってメタン由来炭酸塩が生成したと考えている。しかしこの説明は鮮新世の海水準の低下と、それにとまなう水圧の減少がガスハイドレートの分解を引き起こしたとする仮説に依存している。以上の考察からガスハイドレートの挙動に関して以下の問題が提起される(1)メタン由来炭酸塩はいつもガスハイドレートの分解と関係するのか?(2)ガスハイドレートの分解と炭酸塩の生成はいつも海水準の低下と関係するのか?(3)どのような地質的条件が海洋のガスハイドレートの安定/不安定を支配するのか?

研究海域とサンプル

本研究では非活動的縁辺であるメキシコ湾および活動的縁辺である南海トラフから多数の炭酸塩サンプルを回収した。メキシコ湾では2002年7月の *Marion Dufresne* 航海で、水深 579 m to 595 m の Tunica Mound および水深 628 m and 1027 m の Mississippi Canyon で、海底から 0 - 27 mbsf の堆積物中から多数の炭酸塩を採取した。これら炭酸塩は hard-grounds, porous crusts, nodules, および炭酸塩鉱物で固結された化学合成生物 *Lucinidae/Calyptogena* として産する。Mississippi Canyon では海底から数 m の場所でガスハイドレートも同時に回収された。南海トラフの自生炭酸塩は2002年12月-2003年1月のテレビモニター付きのパワーグラブ装

置で水深 1065m の第2渥美海丘より採取された。南海トラフの炭酸塩はチムニーやシロウリガイを伴う巨大な炭酸塩クラストとして産する。

メタン由来炭酸塩

薄片観察をエックス線分析により、以下のことが分かった。(1)メキシコ湾の炭酸塩は主としてミクライト質のカルサイトとシルト質の石英粒子からなり、少量のドロマイト、有孔虫、パイライトを含む。このことから、これら炭酸塩は半遠洋性の泥のなかで生成したと考えられる。(2)南海トラフの炭酸塩は粗粒の石英や長石に卓越し有孔虫やパイライトを含む砂の中に発達する。これら炭酸塩はタービダイト砂岩中に形成されたと考えられる。(3)貝の破片は全てアラゴナイトからなっていた。エックス線やマイクロプローブ分析の結果、ミクライトはいずれも高マグネシウムであることが分かった(メキシコ湾: 6 - 19 mol% Mg²⁺; 南海トラフ: 5 - 12 mol% Mg²⁺)。

炭素の安定同位体組成 $\delta^{13}\text{C}_o$ が小さい事(メキシコ湾: -61.9 to -35.8 ‰; 南海トラフ: -37.3 to -30.1‰)は、炭素 13 に欠乏した無機炭素プールから沈殿したものであることを示す。この特殊なプールは堆積物中の SMI 付近で硫酸によって引き起こされる嫌氣的メタン酸化で生成した炭酸に由来する。一方、貝の破片の $\delta^{13}\text{C}_o$ は -3.1 to +0.3 ‰である。この事は、貝を作った炭素は海水の溶存炭酸に由来することを物語る。

炭酸の炭素の起源

自生炭酸塩は炭素同位体比に基づき、Group I ($\delta^{13}\text{C}_o = -49.7$ to -30.1 ‰) と Group II ($\delta^{13}\text{C}_o = -61.9$ to -57.0 ‰)の2つのグループに分類される。Group II 炭酸塩はメキシコ湾の Tunica Mound と Mississippi Canyon だけで見られた。極端に炭素 13 に欠乏しており、微生物分解起源のメタンが DIC の発達に関係していたことを示唆する。

Group I の炭酸塩は Tunica Mound 上の MD02-2543G, 44G および Mississippi Canyon にあるガスハイドレートマウンドの上に位置する MD02-2569 and 73GHF などである。南海トラフの自生炭酸塩はすべて Group I であった。これら Group I 炭酸塩は熱分解起源+DIC、あるいは熱分解起源+微生物起源+海水 DIC の様々な割合の混合溶液から沈殿したと説明される。

Mississippi Canyon のガスハイドレートマウンドから回収された Group I の炭酸塩およびメキシコ湾の全ての Group II 炭酸塩のストロンチウム同位体比は 0.709081 から 0.709120 であり、現在の海水の値と近い。一方南海トラフの Group I 炭酸塩 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.709083$ to 0.709168) も現在の海水の値に近い。これらの事実は、これら炭酸塩の生成には浅いところからの流体の寄与があった事を示す。これに対し、Tunica Mound からの Group I 炭酸塩(MD02-2543G, 44G

and 45G) は放射性ストロンチウムに乏しく $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は 0.708506 から 0.708715 で、これは第三紀の海水の値に近い。このことはこれら炭酸塩の生成には深部からの流体の寄与があったことを示唆する。Tunica Mound からの貝の破片の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は 0.708868 から 0.708943 で、海水と深部流体の混合を示す。このことは深部の流体が表層にもたらされていることを示唆する。

以上まとめると、Group I 炭酸塩の $\delta^{13}\text{C}_\text{o}$ と $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比、堆積物中のガスの $\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$ 比 およびメタンの $\delta^{13}\text{C}_\text{CH}_4$ から、(1) メキシコ湾の MD02-2543G, 44G および 73GHF の炭酸塩は熱分解起源、MD02-2545G と 69 は、微生物分解+熱分解+海水の混合炭酸起源である。(2) 南海トラフの炭酸塩は海 DIC の強い影響を受けた微生物分解起源ガスに由来する。

炭酸塩の生成のタイミング

炭酸塩の ^{14}C の測定値につき、貝の破片 ($\delta^{13}\text{C}_\text{o} = -3.1$ to $+0.3$ ‰PDB; $\Delta^{14}\text{C} = -995.7$ to -228.3 ‰) では ^{14}C は放射壊変による減衰が主要な要件であり、測定値から年代を求める事が可能である。しかし自生炭酸塩 ($\delta^{13}\text{C}_\text{o} = -61.9$ to $-$ ‰PDB; $\Delta^{14}\text{C} = -995.0$ to -862.3 ‰) では放射壊変とデッドカーボン効果の両方が効いてくる。炭酸塩の真の年代値を求めるには放射壊変とデッドカーボン効果のそれぞれの寄与率を知らなければならない。寄与率計算にはメタン、海水 DIC、炭酸塩それぞれの炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}_\text{CH}_4$, $\delta^{13}\text{C}_\text{SW-DIC}$, $\delta^{13}\text{C}_\text{o}$ を知らなければならない。補正計算によると、南海トラフでの海水 DIC の寄与は 48 to 55%、メキシコ湾では 13 to 31% であることが分かる。海水からの寄与がわかれば年代も求めることができる。それによると、南海トラフの炭酸塩は 30.6 から 35.0 ka、メキシコ湾の MD02-2545G 炭酸塩は 14.4 ka BP となった。この年代は Bølling/Allerød interstadial に対応するものである。さらに MD02-2546 は 25.4 ka BP となった。メキシコ湾の他の全ての炭酸塩は 2.9 から 8.9 ka BP に生成した。

重い酸素同位体の起源

炭酸塩の酸素同位体組成はメキシコ湾で +3.4‰ から +5.9‰ 南海トラフでは +5.9‰ である。マグネシウム含有量、炭素同位体組成、そして当時の海底の水温から、Tunica Mound の全ての Group I 炭酸塩、とくに MD02-2569 の炭酸塩は当時の海水と平衡にあることが分かる。MD02-2569 の炭酸塩は塊状のガスハイドレートのごく近傍に出るが酸素同位体組成の異常のようなガスハイドレートの影響は見られない。これに対し、メキシコ湾の Group II 炭酸塩 (MD02-2546, 70 と 71C2), ガスハイドレートに周囲を取り囲まれた Group I 炭酸塩 (MD02-2573GHF) は酸素 18 に富んだ溶液から沈殿したと言える MD02-2573GHF は酸素同位

体で異常を示す MD02-2569 から僅かの距離しか離れていない。南海トラフの Group I 炭酸塩も重い酸素に特徴づけられる。酸素同位体的に重い溶液の形成は、ガスハイドレートの分解に由来する水の寄与と説明される。

ガスハイドレートの安定性に関する地質条件

MD02-2573GHF, 70 と 71C2 の自生炭酸塩はガスハイドレートの分解に由来する同位体的に重い溶液から完新世の 4.2 から 8.9 ka に生成した。従って、ガスハイドレートの分解が海水準の低下によるものとする仮説は排除される。メキシコ湾では新生代以降現在も進行中の岩塩ドームの形成が続いている。ダイアピールにより、断層が形成され、深部の溶液が浅所へ移動する通路が準備される。岩塩ダイアピールは周辺の塩分を極端に上昇させ、同時に隆起により圧力を現象させ、ついには、ガスハイドレートの分解と炭酸塩の形成を促す。浅い岩塩ダイアピールの側面に位置する MD02-2546 では、25.4 ka BP に炭酸塩が形成されている。この時期は氷期で、海水準が低下し冷たい海洋であった。したがって、ダイアピールと海水準低下がガスハイドレートの分解と炭酸塩の生成を促したと説明できる。南海トラフでは、～35.0 ka BP ころに、サブダクションに伴う外縁隆起帯の隆起と海水面の低下によりガスハイドレートの分解と炭酸塩の沈殿が起きた、と考えられる。

結論として、(1)ガスハイドレートを含む海域におけるメタン由来炭酸塩の生成は、必ずしもメタハイドレートの分解とリンクしていない。それらは、ガスハイドレートの分解が引き金になる場合もあるし、単に、深部からのメタン湧水の酸化に依る場合もある。(2)調査した範囲では、微生物起源メタンに由来する炭酸塩はガスハイドレートの分解と関連するが、熱分解起源のメタンに由来する炭酸塩では、単に、メタン湧水に依るものもあった。(3)ガスハイドレートの分解は必ずしも海水準の低下によるのではない。完新世の分解のように、高海水準期にガスハイドレート分解に由来する炭酸塩が出来ている例もある。(4) ガスハイドレートの分解は、海水準の低下によるだけでなく、海底隆起や間隙水の塩分の上昇などの地質的、地球化学的要因による場合もある。(5)メキシコ湾と南海トラフの自生炭酸塩は、メタン湧出やガスハイドレートの分解挙動を記録している。他の地質環境でのガスハイドレート研究においても自生炭酸塩の研究は十分に信頼出来る情報をもたらすと結論出来る。