

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	宮嶋 佑典
論文題目	Origin of methane at ancient methane seeps inferred from organic geochemical signatures in seep carbonates		
(論文内容の要旨)			
<p>海底でメタンを含む冷湧水が湧きだす付近では、嫌気性メタン酸化古細菌の代謝によってメタンが酸化され、その結果形成された炭酸イオンが海水中のカルシウムイオンと結合して炭酸塩が沈殿し、堆積物中に炭酸塩岩が形成される。こうした冷湧水性炭酸塩岩は地層中にも保存され、化学合成群集の化石を胚胎することが知られている。冷湧水中に含まれるメタンには、メタン生成古細菌によって産生されたものと、堆積物中の有機物が熱分解されてできたものの二つの起源があり得る。メタン生成古細菌の分布は地下浅部に限られるが、有機物の熱分解はむしろ地下深部で起こる現象なので、地質時代の冷湧水中のメタンの起源を知ることができれば、地殻内の水循環や流体の起源深度などを推定することに繋がる。従来、地質時代の湧水中のメタンの起源については、炭酸塩の炭素同位体比や地質学的背景などから間接的に推測されてきただけで、それを直接推定する方法は確立していなかった。本研究は、炭酸塩岩中に残存しているメタン酸化古細菌のバイオマーカーの炭素同位体比と、炭酸塩残留ガスの分子組成や炭素同位体比の分析から、古冷湧水中のメタンの起源を推定する方法を確立したものである。さらに、この方法を用いて、日本海側陸域各産地の中新統～更新統から採集した試料の分析にもとづき、新第三紀以降の同地域における湧水メタンの起源を推定するとともに、同地域の地史との関連を論じた。</p> <p>まず、バイオマーカーの炭素同位体比から湧水中のメタンの同位体比を見積もる方法を確立するために、新潟県上越沖海底で採取された現世のメタン湧水性炭酸塩岩を用いて、湧水中のメタンとメタン酸化古細菌のバイオマーカーとの間の同位体分別を求めた。炭酸塩岩から抽出したペンタメチルイコサンの炭素同位体比の測定値と、先行研究によって知られている本地点の湧水メタンの同位体比から、バイオマーカーとメタンの$\delta^{13}\text{C}$値の差を44‰と見積もった。また、世界各地の現世湧水のデータから、バイオマーカーの$\delta^{13}\text{C}$値とメタンの$\delta^{13}\text{C}$値の回帰分析を行い、前者の値からメタンの$\delta^{13}\text{C}$値を推定する回帰式を95%予測区間付きで求めた。一方、地質時代の試料については、九州から北海道に渡る日本海側陸域11地点について地質調査を行い、そこに産する湧水性炭酸塩岩の産状を記載し、測定用試料を採集した。これらの試料から抽出したペンタメチルイコサンの炭素同位体比を測定し、現生試料に基づく上記の方法を適用した結果、古メタン湧水のメタンの$\delta^{13}\text{C}$値は概ね-50‰より低く見積もられ、微生物起源であると推定された。以上の結果から、更新世以前の本研究地域では、主に地下浅部で生成された微生物起源のメタンが湧出しており、地下深部からの熱分解メタンの湧出はまれであったことが示された。</p> <p>次に、炭酸塩岩形成当時のメタンガスが炭酸塩中に残留していないかどうかを調べるために、初生的な組織を残した炭酸塩を粉末化して酸で溶解したところ、メタン、エタン、プロパンなどの炭化水素が抽出され、概して古い地質時代の試料ほど多量のガスが抽出された。抽出ガスのメタンの$\delta^{13}\text{C}$値は-69.6‰～-26.9‰と幅広い値を示し、メタンに対するエタンやプロパンの量比は比較的大きかった。この結果は、異なる起源の炭化水素ガスが混在していたことを示唆している。そこで、これらメタン、エタン、プロパンの$\delta^{13}\text{C}$値を比較した結果、一般的な同位体比のトレンドとは逆に、</p>			

(続紙 2)

炭素数が大きい炭化水素ほど $\delta^{13}\text{C}$ 値が低くなる試料が存在することを見出した。マスバランスモデルによる計算を試みた結果、この同位体比の逆トレンドは、炭酸塩岩に含まれていた炭素同位体比の極めて低い有機物（嫌気性メタン酸化古細菌の遺骸など）がその場で分解されてできたガスが混入したと考えると説明できることがわかった。一方、中新統の1産地から採取した試料を加熱・粉砕してガスの抽出を試みたところ、酸溶解の場合とくらべて少量のメタンと高濃度の二酸化炭素が抽出され、その $\delta^{13}\text{C}$ 値はそれぞれ -55.1‰ ～ -49.9‰ 、 -26.8‰ ～ -25.2‰ だった。この値は、メタン酸化による同位体分別を受けた微生物メタンと二酸化炭素の値としてそれぞれ解釈できるものである。これら抽出ガスの分析結果から、メタン酸化による分別を受けた微生物起源メタンに加えて、炭酸塩中の有機物が熟成過程で分解して二次的に発生したガスも炭酸塩岩中に捕獲されて残留していたことが明らかとなった。一方、加熱・粉砕実験の結果から、酸溶解ではなく物理的な方法を用いれば、主に湧水中に含まれていた初生的なガスの選択的抽出が可能であることが示唆される。

嫌気性メタン酸化古細菌のバイオマーカーは、熟成の進んだ炭酸塩岩には保存されにくい。一方、炭酸塩中の残留ガスには、初生的なものに加えて二次的に混入したものが含まれている可能性がある。本研究の結果から、それぞれ単独では限界のあるバイオマーカーの分析と残留メタンの分析を組み合わせることによって、炭酸塩岩形成当時の古冷湧水中に含まれるメタンの起源を推定できることが初めて示された。

(論文審査の結果の要旨)

本学位申請論文の研究は、従来間接的に推測されてきた古冷湧水中のメタンの起源について、より直接的に推定する方法を確立するとともに、この方法を新第三紀以降の日本海側地域で形成された冷湧水性炭酸塩岩に適用し、同地域におけるメタンの起源の変遷と地史との関連を論じたものである。冷湧水に含まれるメタンには、地下浅部で微生物によって作られるものと、地下深部で有機物の熱分解によって作られるものがあるので、湧水中にどちらの起源のメタンがどれだけ含まれているかは、湧水の湧出経路を反映している。地殻内流体の湧出過程は、海底下地下環境における生物地球化学プロセスを理解する上で重要であるが、現世においてさえ直接観測することは困難である。本論文は、地層中に残された冷湧水性炭酸塩岩を対象に、古冷湧水中のメタンの起源を推定することで、地質時代の地殻内流体のダイナミクスを理解を目指すものとして位置付けられる。

本研究は、野外調査、炭酸塩岩の検鏡・記載、粉末X線回折による鉱物種同定、炭酸塩の安定同位体比分析、脂質バイオマーカーの抽出・同定、GC-IRMSを用いたバイオマーカーの炭素同位体比分析、鉱物吸着ガスの抽出実験、炭化水素の分子組成と同位体比の分析など、多岐にわたる方法を用いて得られた膨大な量のデータに基づいている。地質時代の炭酸塩岩に関しては、全て自ら日本各地の産地に出向いて地質調査の上で採集した試料を用いており、地質学的な背景を踏まえて分析結果を解釈している。時代も地域も異なる11の産地についてそれぞれの分析を試みており、新第三紀を通じた日本海側地域の全体的傾向を把握しうるデータを提供したのものとして評価できる。

各種の地球化学分析に関しても、筆者自身が様々な大学や研究機関に出向いて手法を会得した上で用いており、分析方針も良く吟味・設計されていて、個々の手法の選択や使用方法も適当である。筆者は、単に手法を利用するだけでなく各分析手法の原理についても良く理解しており、十分な学識と洞察が方法論の確立として結実したといえる。中でも吸着炭化水素ガスの抽出・分析は挑戦的な試みであり、その結果吸着ガスの起源推定に成功したことは、革新的なこととして高く評価できる。

従来、冷湧水性炭酸塩岩については、それが胚胎する化学合成群集の化石ばかりが注目されてきたが、本研究のアプローチは、そうした古生物学的材料から海底下地下環境の地球化学を切り拓こうとする試みであり、地下微生物圏などの地球生命科学分野のみならず、変成作用や鉱床の形成にも関係しうる地殻内流体のダイナミクスの解明にも貢献する可能性を秘めている。

以上のことから、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認められる。また、平成30年1月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、（平成31年3月31日までの間）当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： _____ 年 _____ 月 _____ 日以降