

深海熱水環境における非生物的な炭化水素合成： 熱水実験による制約

鈴木 勝彦^{*,**}・吉崎 もと子^{***,**}

(2010年9月15日受付, 2010年11月8日受理)

Experimental constraints on abiotic hydrocarbonsynthesis in deep-sea hydrothermal environments

Katsuhiko SUZUKI^{*,**} and Motoko YOSHIZAKI^{***,**}

- * Institute for Research on Earth Evolution (IFREEE),
Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC),
2-15 Natsushima, Yokosuka, Kanagawa 237-0061, Japan
- ** Precambrian Ecosystem Laboratory,
Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC),
2-15 Natsushima, Yokosuka, Kanagawa 237-0061, Japan
- *** Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

Hydrocarbons and other organic compounds in hydrothermal fluids in deep-sea environments have attracted broad interests because they can work as sources of metabolic energy and various nutrients to microbial communities (primary producer), which maintain the other lives in food-chain in the ocean. Three possible processes have been proposed as sources of hydrocarbons and other organic matters: thermal digestion of biologically formed organic matters such as kerogen and living biomass (thermogenic), production in biological activities (biogenic), and generation by inorganic reactions in hydrothermal systems such as reduction of CO₂ in interactions between ultramafic rocks and hydrothermal solutions in un-sedimented deep seafloor (abiotic). Abiotic synthesis of methane and other hydrocarbons in hydrothermal systems possibly served as a source of prebiotic materials on the early Earth. Therefore, submarine hydrothermal vents are considered as a possible site for the origin of life. Here we review the results of hydrothermal experiments which can make constraints on the abiotic organic carbon syntheses such as Fischer-Tropsch type reactions in deep-sea hydrothermal environments.

Key words: hydrothermal experiment, deep-sea hydrothermal system, abiotic organic synthesis, Fischer-Tropsch type reaction, water-rock interaction

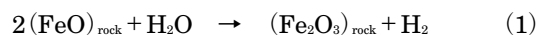
-
- * 独立行政法人海洋研究開発機構地球内部ダイナミクス領域
〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15
 - ** 独立行政法人海洋研究開発機構プレカンブリアンエコシステムラボ
〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15
 - *** 東京工業大学理工学研究科地球惑星科学専攻
〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1

1. はじめに

現在の地球表層に生息するほとんどの生物が構成する生態系は、光合成を行う生物が一次生産者となる食物連鎖によって成立している。一方、太陽光の届かない深海のような場所では、火山噴火や熱水循環などによって放出される還元的な化学種と海水中の酸化的な

化学種との酸化還元反応を用いる化学合成独立栄養微生物が一次生産者となる海洋底下生態系が発達している (Winn *et al.*, 1986)。海洋全体を見たとき、海洋表層で光合成を行う生物よりも、熱水活動域における化学合成独立栄養微生物のほうが海洋生態系での重要な生産者であるという仮説も存在する (Jannasch, 1985)。この仮説の検証は科学研究費新学術領域研究「海底下の大河」計画の、重要なテーマのひとつである。熱水の化学組成は実に多彩である。その多様な化学組成は、そこで生息する微生物の多様性を生み出し、多様な生態系を支えている。

現世の熱水域の微生物に関しては、様々な視点からの豊富な研究が存在する。熱水噴出口は1970年代のその発見以来 (Corliss *et al.*, 1979; Edmond *et al.*, 1979)、必然的に生命誕生・進化の場の有力候補として考えられてきた (Yanagawa and Kojima, 1985; Rusell and Hall, 1997)。特に、リボゾームのRNAなど微生物進化系統学、あるいは進化生化学、地球初期を扱う地質学などの知見を集めた結果、水素を二酸化炭素で酸化するメタン生成菌が全生物の共通祖先ではないかという仮説が提案され (Takai *et al.*, 2006)、この仮説の検証の努力がなされている。メタン菌の代謝活動には、二酸化炭素と水素の存在が必要である。地質学的観点から、初期地球には二酸化炭素が現在の100倍以上もあったと考えられている (例えば Ohmoto *et al.*, 2004)。また、超マフィック岩の熱水系ではその熱水変質反応によって水素が発生することが知られており、初期地球には超マフィックの火山岩であるコマチアイトが存在していたため、初期地球の熱水系では、コマチアイトと熱水の反応で高濃度の水素が発生した可能性がある。実際、Yoshizaki *et al.* (2009) は、コマチアイトの熱水変質で2.4 mM という高い濃度の水素が発生することを示した。これらの観察事実も、初期の地球で誕生・繁栄した生態系はメタン生成菌を一次生産者に持つ微生物生態系であったことを支持する (Takai *et al.*, 2004; 2006)。水素の発生に関しては、Sleep *et al.* (2004) によって超マフィック岩の熱水変質反応 (蛇紋岩化) が有力な水素の起源の候補として提案されている。超マフィック深成岩であるかんらん岩を構成しているかんらん石や輝石に含まれる鉱物中の2価の鉄が水と反応して3価の鉄となり、水の中の水素が還元されてガスとして発生する。



現在の地球でも、水素が豊富に存在する熱水系でメタン生成菌の存在が確認されている。また、この蛇紋岩化による水素が、後述のメタンや他の炭化水素の非生物合成に寄与することが明らかになっている。

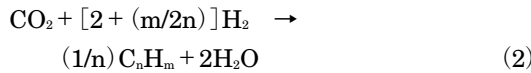
さて、地質環境におけるメタンの起源としては、以下の3つが考えられている。微生物の代謝や生体内における有機物合成などによる“生物起源”、堆積物中で続成作用を受けるなどし、生物有機物が熱分解することによって発生する“熱起源”、フィッシャー・トロプシュ型合成反応などの生物活動が全く関与しない無機反応による“非生物起源”である (McCollom and Seewald, 2007)。この無機炭素から非生物的に合成された有機物 (炭化水素) は、初期地球の熱水系において最初の生物の材料であったと期待される (熱水実験による有機物合成と生物の起源に関しては Holm and Anderson (2005) のレビューが参考になる)。非生物起源のメタンは陸上の蛇紋岩近辺のガス溜り (例えば Abrajano *et al.*, 1988) や、海底の蛇紋岩ホストの熱水プルーム (例えば Charlou and Donval, 1993) や、岩石中の流体包有物中でも観測される (例えば Potter *et al.*, 2004)。ところが、一般的には岩石と熱水の反応による炭化水素合成の速度は決して速くないために、非生物的な有機物合成を天然でその場観察をすることは容易ではない。また、天然の有機物の起源が非生物かどうかを検証する決定的な方法が開発されていない。そのため、天然試料の有機物が非生物起源であるかどうかを特定するのは容易ではない。そこで、主に熱力学的、あるいは、熱水実験による研究が精力的に行われ、非生物炭化水素合成条件の制約を行ってきた。室内熱水実験は、観察ではなしえない、条件の自由な設定が可能である点で有利である。

本総説では、熱水実験による深海熱水条件における非生物的な有機物合成に関して今まで得られてきた知見について、最新の研究を含めてレビューする。

2. 海洋底熱水環境における非生物炭化水素合成反応と熱力学

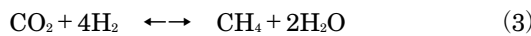
熱水環境における無機炭素から炭化水素が生成する反応は、フィッシャー・トロプシュ型反応と呼ばれる。有機合成化学におけるフィッシャー・トロプシュ反応とは、本来一酸化炭素ガスと水素ガスから、コバルト、鉄、ルテニウム金属・酸化物の触媒の存在下、

メタンや高級炭化水素を合成する工業的な方法（例えば Anderson, 1984）を指す。化学工業では、非常に多くの研究がなされており、化石燃料の枯渇が問題になりつつある現在、燃料や潤滑油を合成する方法としても期待されている。この反応は熱水環境においても、熱水中に含まれる溶存炭素と蛇紋岩化によって生成する水素からメタンなどの炭化水素が生成することが知られている（例えば Janecky and Seyfried, 1986; Berndt *et al.*, 1996; McCollom and Seewald, 2001）。熱水系での反応は下記のようにまとめられる。



堆積物に覆われた熱水域では、有機物の熱分解生成物である炭化水素を始めとした有機化合物に富む。一方、堆積物による被覆が顕著でない海嶺などでの熱水活動では、フィッシャー・トロプシュ型反応による非生物起源の炭化水素が観察される。堆積物被覆の少ない主な熱水域での水素、炭化水素のデータを Table 1 に示す。水素濃度の高い熱水では、メタン濃度もともに高く、フィッシャー・トロプシュ型反応による炭化水素生成が起きていることを示唆する。

熱水環境における炭化水素の生成に関する熱力学的研究は、Shock と共同研究者の一連の研究（Shock *et al.*, 1989; Shock, 1992; Shock and Schulte, 1998）によって大きく進展した。平衡を仮定できる反応においては、熱力学的に有利な方向に反応が進行する。Fig. 1に Shock の熱力学計算の結果を示す。横軸が温度、縦軸は水素フュガシティー、FMQ, PPM, HMP は、それぞれ (fayalite-magnetite-quartz), (pyrite-pyrrhotite-magnetite), (hematite-magnetite-pyrite) 鉱物組み合わせによってバッファーされた酸化還元状態を示す。点線は、(3)の反応において、熱力学計算による $\log(f\text{CO}_2/f\text{CH}_4) = -2, 0, 2$ を示したものである。



この図から、天然の鉱物組み合わせと平衡になるような酸化還元においては、500°C を超えれば、 $\log(f\text{CO}_2/f\text{CH}_4) = 2$ となり、ほとんどが CO_2 となる。逆に、酸化還元状態が変化せずに温度が下がれば、 $\log(f\text{CO}_2/f\text{CH}_4)$ は下がり、すなわち、 CO_2 が CH_4 に還元される反応を促進する。ただし、500°C 以下に温度が下がれば反応速度が下がるために、平衡に達するまでの時

Table 1 Concentrations and isotopic compositions of dissolved gases in representative unsedimented hydrothermal vent fluids. Modified from McCollom and Seewald (2007).

location	seawater	Rainbow	Logatchev	Kairei	Lucky Strike	Menez Gwen	Broken Spur	TAG	Plume Vent	17-19°S	21°N	Lost City
host rock		MAR	MAR	CIR	MAR	MAR	MAR	MAR	JDF	EPR	EPR	serpentinite
H ₂ (mM)	0.0004	serpentinite	serpentinite	serpentinite/gabbro	basalt	basalt	basalt	basalt	basalt	basalt	basalt	<1-15
CO ₂ (mM)	2.3	16	10.1	4.5/10.1	0.02/0.73	0.024/0.048	0.43/1.03	0.15/0.37	0.351	0.04/1.30	0.65/1.5	<1-15
δ ¹³ C _{CO2} (‰)	~0	-3.15	-4.3	-5.1	-7.5/-10.6	-9.1	-9.0	-8.4/-10	3.92	8.5/22	5.7	<0.8
CH ₄ (mM)	0.0003	2.5	2.1	0.12/0.20	0.50/0.97	1.35/2.63	0.065/0.13	0.12/0.15	-4.4	-5.8/-7.9	-7	-8to+3
δ ¹³ C _{CH4} (‰)		-15.8	-13.6	-9.8/-18.0	-12.7/-13.7	-18.8/-19.6	-18/-19	-8.0/-9.5	0.084	0.0075/0.133	0.06/0.09	1-2
δ ² H _{CH4} (‰)			-109						-20.8	-22/-23.5	-15/-17.6	-8.8 to -13.6
CO (μM)	0.0003	5									-102/-126	-99 to -141
ethane (nM)		1097			53/179	270/808			180	62/204	0.110/0.311	35/67
propane (nM)		48			7/155	15/25			46	7.4-40	35/56	35/56
i-butane (nM)									4.1			
n-butane (nM)									5.7		47	

mM, μM, nM = 10⁻³ mol/L, 10⁻⁶ mol/L, 10⁻⁹ mol/L.

MAR: Mid-Atlantic Ridge; JDF: Juan de Fuca Ridge; EPR: East Pacific Rise.

Data sources are: Cody *et al.* (2004); Charlou *et al.* (1996a; b, 1998; 2000; 2002); Evans *et al.* (1988); Kelly *et al.* (2005); Kumagai *et al.* (2008); Lein *et al.* (2000); Lilley *et al.*, (1983); McCollom & Seewald (2007); Prokurovski *et al.*, (2006); Welhan *et al.* (1983;1987).

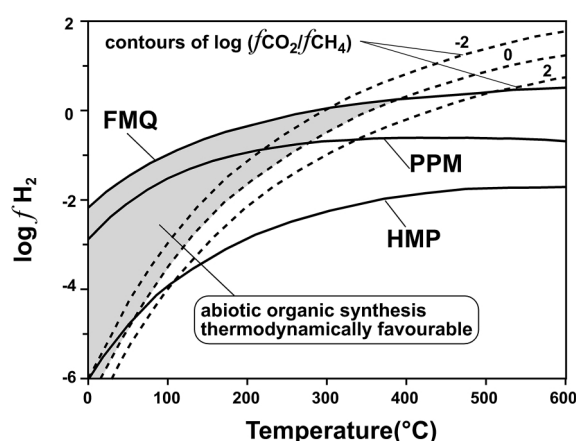
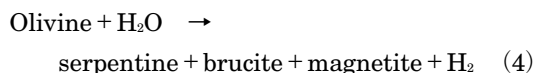


Fig. 1 Diagram illustrating mineral-buffered redox potential, expressed as the fugacity of H_2 (g), and carbon speciation as a function of temperature (modified from McCollom and Seewald (2007); originally from Shock (1992)). Curves labeled FMQ (fayalite-magnetite-quartz), PPM (pyrite-pyrrhotite-magnetite), and HMP (hematite-magnetite-pyrite) correspond to the oxidation state that would be attained at thermodynamic equilibrium in geologic systems buffered by these mineral assemblages. Dotted lines reflect equilibrium ratios of fCO_2 to fCH_4 .

間が長くなり、室内実験においては Fig. 1 で示唆される生成物が観察されないこともある。

さて、(2)式が示すように、岩石—熱水反応による水素生成は、フィッシャー・トロプシュ型反応による炭化水素生成には非常に重要である。熱水環境における水素の発生は、(1)式のように、鉱物中のカンラン石や輝石の2価鉄が酸化される反応によって起きる。いわゆる蛇紋石化である。



超マフィック岩と熱水との反応で高濃度の水素が発生することは、多くの室内熱水実験で確認されてきた。Allen and Seyfried (2003) はかんらん岩の構成鉱物（かんらん石、輝石）と、それらをレールズライト組成に混ぜた試料を用いて、海水との反応を観察した。400°C、500気圧で、発生した水素濃度はかんらん石、斜方輝石、斜方輝石+単斜輝石、レールズライト組成でそれぞれ最高で2.3 mM、25.6 mM、15.9 mM、11.6 mM だった。また、Seyfried *et al.* (2007)

ではレールズライト組成に混ぜ合わせた鉱物粉末と海水を200°C、500気圧下で反応させた結果、得られた水素濃度は76.7 mM であった。

炭化水素の生成は、(2)式に示す平衡反応であり、熱力学的に炭化水素が安定な領域で起きるが、この平衡には水素濃度が深く関与する。一方、蛇紋石化による水素の発生は、(3)式に示す非平衡反応である。すなわち、熱力学的に炭化水素が安定な領域で、蛇紋石化に伴う水素発生が起きることが、非生物炭化水素合成に最も適した条件ということになる。実際、Table 1が示すように、天然でも超マフィック岩をホストとする熱水系では、メタンと他の炭化水素の濃度も同様に高い。

一方、地球初期の熱水活動を支えたと考えられるコマチアイトを用いた熱水実験も行われ、コマチアイトガラスを300°C、500気圧で加熱し、2.4 mM という高濃度の水素発生を確認した (Yoshizaki *et al.*, 2009)。始源的メタン菌エコシステムの発生とその生息を支えるとともに、無機炭化水素などの炭化水素を発生し、それらを代謝の材料にする微生物生態系を維持していた可能性がある。

3. 熱水実験装置

熱水実験の歴史は古く、1850年代には砲身を利用した実験が行われていた。その後、鉱床学に関する多くの実験が試みられ、それに伴って数々の熱水実験装置が開発された。熱水実験装置には、主にバッチ式（閉鎖系）、フロー式（開放形）があり、開発と発展の歴史は、鈴木ほかの総説（鈴木ほか, 2009）に詳しくまとめられているので、そちらを参照されたい。ここでは簡単に、現在最も利用されているバッチ式（閉鎖系）の実験装置について紹介する。

近年使われている熱水実験の装置は、Dickson *et al.* (1963) によって開発された熱水実験装置をベースに、Seyfried らによって改良され、発展してきた Dickson 型実験装置と呼ばれるものである (Fig. 2)。Dickson 型の装置は、ステンレス鋼の圧力釜の内部にボトル状サンプルセルを入れたものである。テフロンは化学的に不活性で、可変性があるため用いられる。セルは様々な体積のものが取り付け可能である。このサンプルセルはばね式の密封装置によって圧力釜の内部とは隔てられており、溶液試料を採取・導入するための管が備わっている。管の下部とセルの間にはテフロンのフィルターがある。

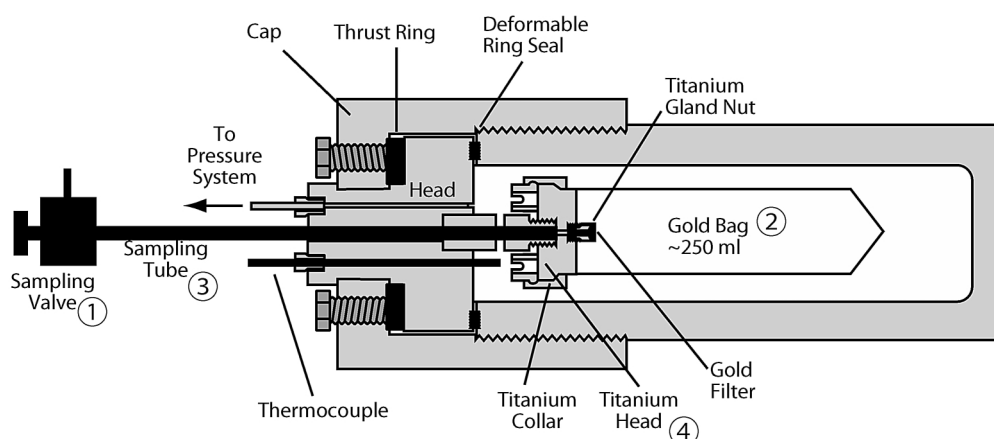


Fig. 2 Cross-section of Dickson-type hydrothermal apparatus composed of large-volume pressure vessel and flexible gold reaction-cell with titanium closure (after Seyfried *et al.*, 1979).

岩石－水反応の実験で注目されるのは、反応の前後の鉱物や溶液の違いのみでなく、反応の過程である。そのため、実験途中にサンプルセル中の試料の採取・分析を行う。Dickson 型は試料採取用のチューブの先端に付けたバルブ (①) を開閉することで試料採取を簡単に行うことができ、熱水実験では利便性が良い。

装置の基本原理は単純である。サンプルセル (②) は周囲の水の圧力変化に反応して形状を変えるため、サンプルセルの内側と外側で圧力は等しくなる。また、サンプルセルから試料採取用のチューブ (③) の先端に付けたバルブを通じて、実験途中の溶液試料を採取することで、内部の化学組成の変化を知ることが出来る。試料を採取する時は、試料採取と同じ率で圧力釜中に水を送り込むことで、実験の温度と圧力を保つ。初期の Seyfried 型実験装置では、テフロン製のサンプルセルが採用された。一方、天然の熱水研究が進むにつれて、熱水系で採取される熱水の組成は、その場の海洋地殻を構成する岩石と循環する海水の反応で決まっていることが分かった。また、その反応温度は、噴出される熱水の温度が 300°C 以上の高温であるものが多いことから、300°C を超える岩石－海水実験の必要性が認識されてきた。さらに、電荷のない化学種 (H_2S , CO_2 , H_2O など) はテフロンの孔を通り抜けてしまうため、Seyfried のグループによって (Seyfried *et al.*, 1979; Seyfried and Bischoff, 1979) では金製のサンプルセルが採用され、現在広く使用される Dickson 型熱水実験装置の原型となった。

試料に触れる部分は、試料採取用のチューブの中に

も金を通してある。サンプルセルのふた (ヘッド④) には、チタンを使用している。これは、チタンが腐食性・耐蝕性に優れており、高温の海水や塩水、希酸に不活性であるためと、実験終了後に容易に金のサンプルセルを取り外せるためである。

チタン製のヘッドは高温の海水によっても腐食されないものとされていたが、近年の水素やメタンなどのガス分析が行われるようになってからは、その反応によるガスの発生が無視できないことがわかってきた。水素は金属の酸化で容易に発生し、そこに炭素源があれば金属を触媒にしてフィッシャー・トロプシュ型反応が起こり、メタンなどの炭化水素が発生する。そのため、McCollom and Seewald (2001) や van Dover *et al.* (2001) ではサンプルセルを 400°C で 24 時間加熱してチタンヘッドの表面に酸化皮膜を作ることで、チタンの腐食の影響を軽減している。

Seyfried and Dibble (1980) と Janeckey and Seyfried (1986) は、海洋地殻における蛇紋岩化過程の一般的なモデルを提案する目的でかんらん岩の実験を行った。これらの実験以降はほとんど全ての実験で Dickson 型熱水実験装置が用いられている。これまでの研究については柳沢 (1992) を参照していただきたい。

4. 熱水条件下での非生物炭化水素合成

1990年代に入り、超マフィック岩の蛇紋岩化とともに熱水に高濃度のメタンが確認された (Rona *et al.*, 1992; Charlou and Donval, 1993)。Table 1にも

示されるように、蛇紋岩をホストとする熱水系では、水素濃度とともにメタン濃度が高い傾向がある。そこで、熱水系における無機的なメタンの生成メカニズムの解明を目的として、Berndt *et al.* (1996) によって、室内熱水実験が行われた。彼らは、Dickson 型熱水実験装置を用い、かんらん石と NaCl-NaHCO_3 溶液とを 300°C 、500気圧下で反応させた。 NaHCO_3 は高温で分解して CO_2 が発生し、これが炭化水素生成反応の炭素源となる。実験の結果、かんらん石の蛇紋石化反応によって69日後には高濃度の水素 (160 mM) が発生し、さらに CO_2 と水素とのフィッシャー・トロプシュ型反応 (式(2)) によって高濃度のメタン (84 μM) や、エタン、プロパン、ブタンの生成が確認された (Fig. 3)。フィッシャー・トロプシュ合成には、先述のように金属やその酸化物などの触媒が必要であるが、Berndt *et al.* (1996) の実験では、蛇紋石化によって水素が生成する際の副生成鉱物の磁鉄鉱が触媒にしていると考えられた。

Berndt らの実験をきっかけに超マフィック岩の熱水系を想定した、蛇紋岩化にともなう水素や炭化水素生成に関する実験が次々になされた。それによって、Berndt *et al.* (1996) らの最初の実験による熱水系における炭化水素の発生は、 CO_2 の還元によるものではないことが証明されてしまう。McCollom and Seewald (2001) では、Berndt *et al.* (1996) で確認された炭化水素化合物の炭素源が CO_2 であるかを確

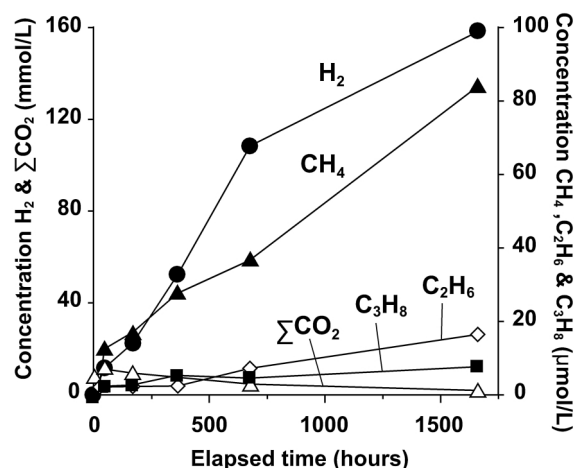


Fig. 3 Concentrations of dissolved H_2 , CO_2 , and light hydrocarbons during serpentinization of olivine in the experimental study of Berndt *et al.* (1996). Modified after McCollom and Seewald (2007).

認するために、 ^{13}C でラベリングした $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ と H^{13}COOH を用いて、かんらん石—海水反応実験を行った。 $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ と H^{13}COOH は、高温で分解して、 $^{13}\text{CO}_2$ を発生する。この実験では、あらかじめ装置に付着した有機物の混入を防ぐためにサンプルセルの焼きだしを行い、また、ヘッドのチタンが海水によって腐食される際に発生する水素の影響を除去するためにヘッドの加熱処理を行っている。実験の結果、Berndt *et al.* (1996) による水素、メタン、他の炭化水素の発生量は再現したが、発生した炭化水素は ^{13}C をほとんど含んでいなかった。この実験でかんらん石の蛇紋石化にともなって発生するメタンの大部分は、かんらん石に含まれる有機物の熱分解によって生成し、ごく一部のみが溶液中の CO_2 由来の炭素を使って発生したと結論付けた。さらに、McCollom and Seewald (2003) では、赤鉄鉱、磁鉄鉱、蛇紋石、鉄ニッケル合金を触媒として、 $175\sim 260^\circ\text{C}$ 、350気圧で、それまでより長時間の実験を行った。その結果、McCollom and Seewald (2001) 同様、発生した炭化水素は ^{13}C をわずかしかなかった。すなわち、発生した炭化水素は、出発物質や器具に残る有機物が熱分解したものであり、溶液に加えた CO_2 の還元によって発生したものではない。一方、この結果とは異なる結果も報告されている。Foustoukos and Seyfried (2004) では McCollom and Seewald (2003) を受けて、 390°C 、400気圧下で同様の実験を行い、クロマイトや磁鉄鉱の存在下、メタンのみならず、 C_2H_6 、 C_3H_8 なども無機的に生成することを示した。Fig. 4は、熱水実験で発生したプロパンの質量スペクトルである。質量数45には、 $^{12}\text{C}_2^{13}\text{CH}_3$ が検出される。ここで、 $^{12}\text{C}_3\text{H}_8$ のみが観察される質量数44から天然の $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比を用いて、質量数45の $^{12}\text{C}_2^{13}\text{CH}_3$ の量を見積もったのが黒い帯である。実験によって得られた質量数45の量は、黒い帯よりはるかに高い。すなわち、出発物質として加えた ^{13}C でラベリングをした $^{13}\text{CO}_2$ が熱水反応で還元され、プロパンが生成していることが明らかになった。

このように、Foustoukos and Seyfried (2004) では、メタンのみならず、エタン、プロパンの発生が観察されたのに対し、McCollom and Seewald (2001; 2003) では同程度の CO_2 、 H_2 が溶液中に存在するにもかかわらず、Foustoukos and Seyfried (2004) の実験で発生したような高濃度の炭化水素の発生が観察されなかった。McCollom and Seewald (2007) は、

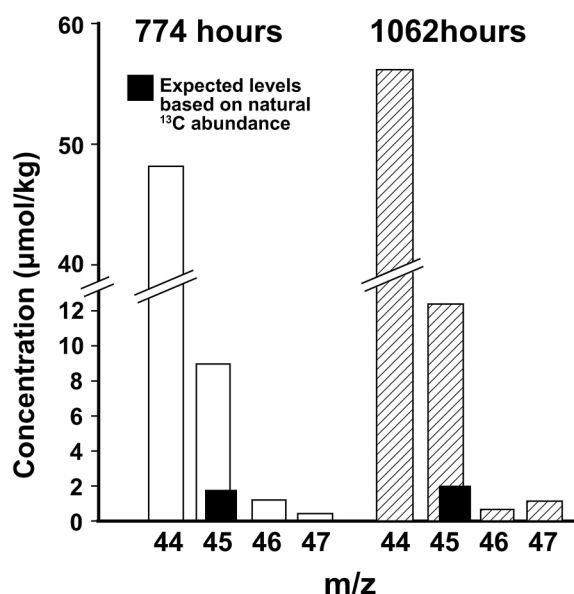


Fig. 4 Mass spectrum of propane generated during hydrothermal reaction of $^{13}\text{CO}_2$ in the presence of chromite plus magnetite in an experiment by Foustoukos and Seyfried (2004). Measured abundances of propane with mass/charge ratios (m/z) of 44, 45, 46, and 47 are shown, corresponding to molecular ions for $^{12}\text{C}_3\text{H}_8$, $^{12}\text{C}_2^{13}\text{CH}_8$, $^{12}\text{C}^{13}\text{C}_2\text{H}_8$, and $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$, respectively. ^{13}C -bearing products represent those synthesized in reduction of $^{13}\text{CO}_2$ during the experiment, while ^{12}C is derived from background sources of organic matter in starting materials or on the surface of experimental apparatus. The black bar represents the amount of $^{12}\text{C}_2^{13}\text{CH}_8$ expected for natural abundances of ^{13}C based on the abundance of $^{12}\text{C}_3\text{H}_8$. Modified from McCollom and Seewald (2007).

その原因として McCollom and Seewald (2001; 2003) では、175～300°C での反応であり、Foustoukos and Seyfried (2004) の 390°C と比較すると温度は低く、温度の高い Foustoukos and Seyfried (2004) の実験より反応速度が遅かったために、検出できるほどのメタンが生成していなかったのではないかと推測している。しかしながら、正確な理由は定かではない。

上記の水素濃度では、 CO_2 から熱水中で無機的にメタンが生成する反応に関して、熱力学的にはよりメタンを生成する方向に反応が進むはずである。いずれの実験においても、実験で設定した水素濃度であれば、

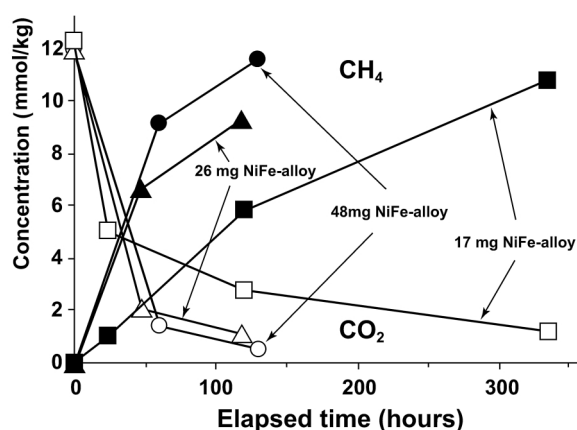


Fig. 5 Concentration of methane of hydrothermal fluids formed by reduction of CO_2 catalyzed by varying amounts of NiFe-alloy (after McCollom and Seewald (2007); originally from Horita and Berndt (1999)). The experiments were carried out at 300°C.

熱力学的には平衡時に溶液中のほぼすべての CO_2 がメタンになる。ところが、いずれの実験でも最終的に 0.5% ほどの CO_2 しかメタンに還元されていない。また、水素濃度は天然の熱水の水素よりはるかに高く、それでも反応が遅いのは、メタン生成を阻害する速度論的な要因があるためと考えられる (McCollom and Seewald, 2007)。反応速度に強い影響を与えるのは触媒である。

Horita and Berndt (1999) は、ニッケル鉄合金と磁鉄鉱の存在下、200～400°C、50 MPa で、溶液中の CO_2 がメタンに還元される反応実験を行った。300°C で行った実験の結果を Fig. 5 に示すが、触媒の量を変えたいずれの実験でも、350 時間後までにはほとんどの CO_2 がメタンに還元されている。ニッケル鉄合金触媒の量が多いほど、反応速度が速い傾向があり、この還元反応では、触媒によって速度論的な障壁が除かれることを示している。天然では、ニッケル鉄合金が生成するほどの還元的環境の実現は容易ではないが、超マフィック岩が熱水と反応しているような環境では、小さなニッケル金属鉱物が生成することがありうると考えられている (McCollom and Seewald, 2007)。McCollom and Seewald (2006) でも、触媒として鉄粉を用い、250°C、32.5 MPa で、ギ酸を反応させ、10% 以上の炭素が、炭化水素に還元されることを示している。Ji et al. (2008) は、コバルト：鉄 = 1:3 のマグネタイトの存在下で、300°C、30 MPa

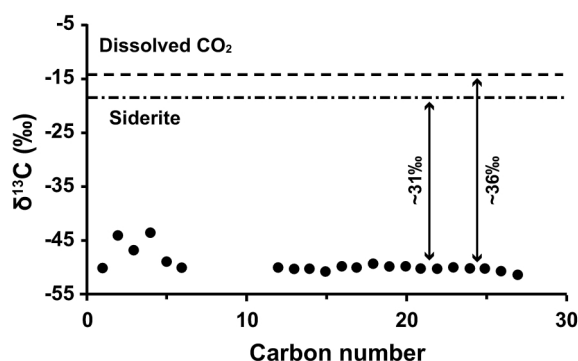


Fig. 6 Carbon isotopic composition of hydrocarbons produced during Fischer-Tropsch-type synthesis in the presence of iron under hydrothermal conditions at a temperature of 250 °C and a pressure of 32.5 MPa (McCollom and Seewald, 2006; 2007). Horizontal lines represent isotopic composition of dissolved CO₂ (−14.2‰) and precipitated siderite (−19.1‰).

で実験を行い、プロパン以上の炭化水素が数μM発生することを確認している。これらの実験は触媒がメタン生成に重要な要素であることを示す。一方で、最近、炭酸塩がメタンの生成をコントロールしているという報告もある (Jones *et al.*, 2010)。彼らは、熱水実験におけるカンラン石の蛇紋石化の際、鉄が酸化されて水素が生成する反応より、炭酸塩がFe²⁺を取り込む反応の方が早いことを示した。そして、その反応が水素の生成を阻害する結果、メタンの生成が抑えられると指摘した。最近ではCO, CO₂, HCOOH, CH₄など様々な炭素源を用いた実験 (McCollom *et al.*, 2010) が行われている。結果として、その反応過程は未だ不明な点が多いが、炭化水素生成反応のメカニズムに迫ろうという意欲的な実験も多く見られるようになってきた (Fu *et al.*, 2009など)。

さて、非生物炭化水素合成における炭素の同位体分別はどのようになるのであろうか？ McCollom and Seewald (2006) は、上記の実験条件で、ギ酸を反応させ、Fig. 6のような結果を得た。得られた炭化水素はすべて反応溶液中のCO₂の炭素同位体より約36‰、反応中に沈殿した菱鉄鉱より約31‰低いという結果が得られた。同位体比の低い炭化水素は一般的に生物起源として扱われるが、この実験によって、熱水条件でも非生物的に合成された炭化水素の炭素同位体比は低くなることが示された。また、Takai *et al.* (2008) は、122°C (2008年までに行われた生物培養

実験の最高温度) でメタン菌を培養し、メタン菌が作り出したメタンの炭素同位体が非常に重くなることを示した。この結果は、生物起源の炭素化合物の炭素同位体比は低いという常識は必ずしも正しくないことを示す。今後の検証を期待したい。

5. おわりに

はじめに書いたように、非生物的に無機炭素から有機物を合成する反応は、初期地球の熱水系において最初の生命の材料を作り出したことと期待されることから、多くの研究者の注目を浴びている。先に、Yoshizaki *et al.* (2009) によって、コマチアイトガラスと水の反応で高濃度の水素が発生することが示されたことを記したが、今後この熱水系でメタンが発生するかどうかを調べる実験が興味深い。現在では、McCollom and Bach (2009) によってかんらん岩の蛇紋岩化による水素発生に関する熱力学的制約が提案されているが、コマチアイトについては全く明らかになっていない。

熱水系における非生物的な有機物合成反応は、主に熱水実験装置を用いた高温高压実験によって制約が与えられてきた。しかしながら、今回のレビューに記したように、実際の実験では天然の熱水より高濃度の水素、二酸化炭素が反応物質として実験系に導入され、天然ではあり得ない量の金属鉄、クロマイトなどが触媒として加えられている。天然の系よりも高濃度の材料、触媒が必要なのは、単に天然と室内実験のタイムスケールの違いのためなのか、あるいは室内実験では現れない天然にのみ働くファクターが存在するのかは明らかではない。同様の実験を行っても異なる結果が出るなど、その反応メカニズムにはほとんどわかっておらず、新たなアイデアでの熱水実験のデザインと、さらなる実験の繰り返しが必要である。今後の進展を期待するとともに、我々も室内熱水実験に携わっている研究者として、実験計画をさらに進めていきたい。

謝 辞

この総説を書く機会を与えてくれた高野淑識氏に感謝する。2人の匿名の査読者には丁寧に原稿を見ていただき、非常に有益なコメントをいただいた。それによって原稿の記述が明確になった。ここに深く感謝する。この論文は、科研費新学術領域「海底下の大河」の一部を利用した。

文 献

- Abrajano, T. A., Sturchio, N. C., Bohlke, J. K., Lyon, G. L., Poreda, R. J. and Stevens, C. M. (1988) Methane-hydrogen gas seeps, Zambales ophiolite, Philippines: deep or shallow origin? *Chemical Geology*, **71**, 211–222.
- Allen, D. E. and Seyfried, W. E. (2003) Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400 °C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 1531–1542.
- Anderson, R. B. (1984) *The Fischer-Tropsch Reaction*, Academic Press, London.
- Berndt, M. E., Allen, D. E. and Seyfried, W. E. (1996) Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bar. *Geology*, **24**, 351–354.
- Charlou, J. and Donval, J. (1993) Hydrothermal methane venting between 12°N and 26°N along the Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research*, **98**, B6, 9625–9642.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Jean-Baptiste, P., Dapigny, A. and Rona, P. A. (1996a) Gases and helium isotopes in high temperature solutions sampled before and after ODP Leg 158 drilling at TAG Hydrothermal Field (26°N, MAR). *Geophysical Research Letters*, **23**, 3491–3494.
- Charlou, J. L., Fouquet, Y., Donval, J. P., Auzende, J. M., Jean-Baptiste, P., Stievenard, M. and Michel, S. (1996b) Mineral and gas chemistry of hydrothermal fluids on an ultrafast spreading ridge: East Pacific Rise, 17° to 19°S (Naudur cruise, 1993) phase separation processes controlled by volcanic and tectonic activity. *Journal of Geophysical Research*, **101**, B7, 15899–15919.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Douville, E., Knoery, J., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Bourg, C., Prieur, D. and German, C. (1998) *Reunion des Science de la Terre*, **98**, 89.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Douville, E., Jean-Baptiste, P., Radford-Knoery, J., Fouquet, Y., Dapigny, A. and Stievenard, M. (2000) Compared geochemical signatures and the evolution of Menez Gwen (37°50'N) and Lucky Strike (37°17'N) hydrothermal fluids, south of the Azores Triple Junction on the Mid-Atlantic Ridge. *Chemical Geology*, **171**, 49–75.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P. and Holm, N. (2002) Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology*, **191**, 345–359.
- Cody, G. D., Bockor, N. Z., Brandes, J. A., Filley, T. R., Hazen, R. M. and Yoder Jr., H. S. (2004) Assaying the catalytic potential of transition metal sulfides for abiotic carbon fixation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 2185–2196.
- Corliss, J. B., Dymond, J., Gordon, L. I., Edmond, J. M., von Herzen, R. P., Ballard, R. D., Green, K., Williams, D., A., Bainbridge, A., Crane, K. and Van Andel, T. H. (1979) Submarine thermal springs on the Galapagos Rift. *Science*, **203**, 1073–1083.
- Dickson, F. W., Blount, C. W. and Tunell, G. (1963) Use of hydrothermal solution equipment to determine the solubility of anhydrite in water from 100°C to 275°C and from 1 bar to 1000 bars. *American Journal of Science*, **261**, 61–78.
- Edmond, J. M., Measures, C., McDuff, R. E., Chan, L. H., Collier, R., Grant, B., Gordon, L. I. and Corliss, J. B. (1979) Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: The Galapagos data. *Earth and Planetary Science Letters*, **46**, 1–18.
- Evans, W. C., White, L. D. and Rapp, J. B. (1988) Geochemistry of some gases in hydrothermal fluids from the southern Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research*, **93**, B12, 15305–15313.
- Foustoukos, D. I. and Seyfried, W. E. (2004) Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: the role of chromium-bearing catalysts. *Science*, **304**, 1002–1005.
- Fu, Q., Lu, P., Konishi, H., Dilmore, R., Xu, H. F., Seyfried, W. E. and Zhu, C. (2009) Coupled Alkali-feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems: 1. New experimental data at 200°C and 300 bars. *Chemical Geology*, **258**, 125–135.
- Holm, N. G. and Anersson, E. (2005) Hydrothermal simulation experiments as a tool for studies of the origin of life on earth and other terrestrial planets: A review. *Astrobiology*, **5**, 444–460.
- Horita, J. and Berndt, M. E. (1999) Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science*, **285**, 1055–1057.
- Janecky, D. R. and Seyfried, W. E. (1986) Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: Experimental investigations of mineralogy and major element chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 1357–1378.
- Jannasch, H. W. (1985) Review lecture: The chemosynthetic support of life and the microbial diversity at deep-sea hydrothermal vents. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series B* (ed. Biological Sciences), **225**, 277–297.
- Ji, F., Zhou, H. and Yang, Q. (2008) The abiotic formation of hydrocarbons from dissolved CO₂ under hydrothermal conditions with cobalt-bearing magnetite. *Origins of Life and Evolution of Biosphere*, **38**, 117–125.
- Jones, L. C., Rosenbauer, R., Goldsmith, J. I. and Oze, C. (2010) Carbonate control of H₂ and CH₄ production in serpentinization systems at elevated P-Ts. *Geophysical Research Letters*, **37**, L14306.
- Kelley, D. S., Karston, J. A., Früh-Green, G. L., Yoerger, D. R., Shank, T. M., Butterfield, D. A., Hayes, J. M., Schrenk, M. O., Olson, E. J., Proskurowski, G., Jakuba,

- M., Bradley, A., Larson, B., Ludwig, K., Glickson, D., Buckman, K., Bradley, A. S., Brazelton, W. J., Roe, K., Elend, M. J., Delacour, A., Bernasconi, S. M., Lilley, M. D., Baross, J. A., Summons, R. E. and Sylva, S. P. (2005) A serpentinite-hosted ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field. *Science*, **307**, 1428–1434.
- Kumagai, H., Nakamura, K., Toki, K., Morishita, T., Okino, K., Ishibashi, J. -I., Tsunogai, U., Kawagucci, S., Gamo, T., Shibuya, T., Sawaguchi, T., Neo, N., Joshima, M., Sato, T. and Takai, K. (2008) Geological background of the Kairei and Edmond hydrothermal fields along the Central Indian Ridge: Implications of their vent fluids distinct chemistry. *Geofluids*, **8**, 239–251.
- McCollom, T. M. and Bach, W. (2009) Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 856–875.
- McCollom, T. M., Lollar, B. S., Lacrampe-Couloume, G. and Seewald, J. (2010) The influence of carbon source on abiotic organic synthesis and carbon isotope fractionation under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 2717–2740.
- McCollom, T. and Seewald, J. S. (2001) A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 3769–3778.
- McCollom, T. M. and Seewald, J. S. (2003) Experimental constraints on the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: I. Formic acid and formate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 3625–3644.
- McCollom, T. M. and Seewald, J. S. (2006) Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, **243**, 74–84.
- McCollom, T. M. and Seewald, J. S. (2007) Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments. *Chemical Reviews*, **107**, 382–401.
- Ohmoto, H., Watanabe, Y. and Kumazawa, K. (2004) Evidence from massive siderite beds for a CO₂-rich atmosphere before ~1.8 billion years ago. *Nature*, **429**, 395–399.
- Potter, J., Rankin, A. H. and Treloar, P. J. (2004) Abiogenic Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons in alkaline igneous rocks; fluid inclusion, textural and isotopic evidence from the Lovozero complex, NW Russia. *Lithos*, **75**, 311–330.
- Prokurowski, G., Lilley, M. D., Kelley, D. S. and Olson, E. J. (2006) Low temperature volatile production at the Lost City hydrothermal field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chemical Geology*, **229**, 331–343.
- Rona, P. A., Bougault, H., Charlou, J. L., Appriou, P., Nelsen, T. A., Trefry, J. H., Eberhart, G. L., Barone, A. and Needham, H. D. (1992) Hydrothermal circulation, serpentinization, and degassing at a rift valley-fracture zone intersection: Mid-Atlantic Ridge near 15°N, 45°W. *Geology*, **20**, 783–786.
- Russell, M. J. and Hall, A. J. (1997) The emergence of life from iron monosulphide bubbles at a submarine hydrothermal redox and pH front. *Journal of the Geological Society*, **154**, 377–402.
- Seyfried, W. E., Gordon, P. C. and Dickson, F. W. (1979) A new reaction cell for hydrothermal solution equipment. *American Mineralogist*, **64**, 646–649.
- Seyfried, W. E. and Bischoff, J. L. (1979) Low temperature basalt alteration by seawater: an experimental study at 70°C and 150°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 1937–1947.
- Seyfried, W. E. and Dibble, W. E. (1980) Seawater-peridotite interaction at 300°C and 500 bars: implications for the origin of oceanic serpentinites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 309–321.
- Seyfried, W. E., Foustoukos, D. I. and Fu, Q. (2007) Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 3872–3886.
- Shock, E. L. (1992) Chemical environments of submarine hydrothermal systems. *Origins of Life and Evolution of Biosphere*, **22**, 67–107.
- Shock, E. L. and Schulte, M. D. (1998) Organic synthesis during fluid mixing in hydrothermal systems. *Journal of Geophysical Research*, **103**, 513–517.
- Shock, E. L., Helgeson, H. C. and Sverjensky, D. A. (1989) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 2157–2183.
- Sleep, N. H., Meibom, A., Fridriksson, T., Coleman, R. G. and Bird, D. K. (2004) H₂-rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **101**, 12818–12823.
- 鈴木勝彦・中村謙太郎・加藤真悟・山岸明彦 (2009) 海底熱水循環系の生物地球化学的理解に向けた実験的アプローチ. *地学雑誌*, **118**, 1131–1159.
- Takai, K., Gamo, T., Tsunogai, U., Nakayama, N., Hirayama, H., Nealson, K. H. and Horikoshi, K. (2004) Geochemical and microbiological evidence for a hydrogen-based, hyperthermophilic subsurface lithoautotrophic microbial ecosystem (HyperSLiME) beneath an active deep-sea hydrothermal field. *Extremophiles*, **8**, 269–282.
- Takai, K., Nakamura, K., Suzuki, K., Inagaki, F., Nealson, K. H. and Kumagai, H. (2006) Ultramafics-Hydrothermalism-Hydrogenesis-HyperSLiME (UltraH3) linkage: a key insight into early microbial ecosystem in the Archean deep-sea hydrothermal systems. *Palaeontological Re-*

- search, **10**, 269–282.
- Takai, K., Nakamura, K., Toki, T., Tsunogai, U., Miyazaki, M., Miyazaki, J., Hirayama, H., Nakagawa, S., Nunoura, T. and Horikoshi, K. (2008) Cell proliferation at 122°C and isotopically heavy CH₄ production by a hyperthermophilic methanogen under high-pressure cultivation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**, 10949–10954.
- Van Dover, C. L. V., Humphris, S. E., Fornari, D., Cavanaugh, C. M., Collier, R., Goffredi, S. K., Hashimoto, J., Lilley, M. D., Reysenbach, A. L., Shank, T. M., Von Damm, K. L., Banta, A., Gallant, R. M., Götz, D., Green, D., Hall, J., Harmer, T. L., Hurtado, L. A., Johnson, P., McKiness, Z. P., Meredith, C., Olson, E., Pan, I. L., Turnipseed, M., Won, Y., Young, III, C. R. and Vrijenhoek, R. C. (2001) Biogeography and ecological setting of Indian Ocean hydrothermal vents. *Science*, **294**, 818–823.
- Yanagawa, H. and Kojima, K. (1985) Thermophilic Microspheres of Peptide-Like Polymers and Silicates Formed at 250°C. *Journal of Biochemistry*, **97**, 1521–1524.
- 柳沢文孝 (1992) 熱水反応装置とガラスの化学的耐久性試験. 資源地質. **42**, 415–422.
- Yoshizaki, M., Shibuya, T., Suzuki, K., Shimizu, K., Nakamura, K., Takai, K., Omori, S. and Maruyama, S. (2009) H₂ generation by experimental hydrothermal alteration of komatiitic glass at 300 degrees C and 500 bars: A preliminary result from on-going experiment. *Geochemical Journal*, **43**, E17–E22.
- Welhan, J. A. and Craig, H. (1983) Methane, hydrogen and helium in hydrothermal fluids at 21N on the East Pacific Rise. In: *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers* (ed. P. A. Rona *et al.*), Plenum Press, New York, pp. 391–409.
- Welhan, J. A. and Lupton, J. E. (1987) Light Hydrocarbon Gases in Guaymas Basin Hydrothermal Fluids: Thermogenic Versus Abiogenic Origin. *American Association of Petroleum Geology Bulletin*, **71**, 215–223.
- Winn, C., Karl, D. and Massoth, G. (1986) Microorganisms in deep-sea hydrothermal plumes. *Nature*, **320**, 744–746.