

海底下地殻内流体系のメタンの起源

川口 慎介*・土岐 知弘**

(2010年5月4日受付, 2010年8月16日受理)

Origin of methane in subseafloor geofluid systems

Shinsuke KAWAGUCCI* and Tomohiro TOKI**

- * Precambrian Ecosystem Laboratory,
Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC),
2-15 Natsushima, Yokosuka, Kanagawa 237-0061, Japan
- ** Department of Chemistry, Biology, and Marine Science,
Faculty of Science, University of the Ryukyus,
1 Senbaru, Nishihara, Okinawa 903-0123, Japan

Geofluids venting from the seafloor have been regarded as window to view the invisible sub-seafloor environment where vast fuels, unique biosphere, and active faults causing terrible disasters are present. Because methane originates from hot, chemical reactions and cool, microbial metabolisms in reductive subseafloor environment, an understanding of the contributors to methanogenesis in geofluid systems can provide valuable insights into microbial activity and geochemical processes in the subseafloor environment. Interpretation of the origin of methane has relied heavily on the use of geochemical tracers, such as carbon and hydrogen isotope ratios. However, the currently used geochemical tracers to distinguish each methane source are problematic in some cases and should be revised to avoid the misunderstanding of the geofluid systems. Here, the principle defining the magnitude of the change of values of the geochemical tracers is reviewed. Improved knowledge to evaluate the origin of methane in the venting geofluids will promote to illustrate what goes on in the invisible subseafloor environment.

Key words: origin of methane, subseafloor geofluid system, hydrothermal system, cold seep, MMR model

1. はじめに

海底下環境には、地球表層生態系を凌駕するほどのバイオマスを持つとされる地殻内微生物生態系 (Parkes *et al.*, 1994; Lipp *et al.*, 2008) や、膨大な燃料資源 (Kvenvolden, 1988)、さらにはわれわれの生活を脅かす地震が発生する断層活動 (Kanamori, 1977) が存在している。これらはいずれも科学的・

社会的に重大な関心を集めているが、海底下地殻内環境は直接観測することが困難であるため、いまだその詳細が十分に理解されたとは言い難い。

海底から湧出する流体は、アクセスが困難な海底下地殻内環境を調べるための窓として、多くの研究で利用されている。海底からの流体湧出現象として最も有名なものは、1977年に発見された海底熱水系 (hydrothermal system) であろう (Corliss *et al.*, 1979)。海底面近くまで上昇したマグマによって地殻内の水が温められ循環する熱水活動は、高い流体温度 (～400℃) によって特徴付けられる。熱水の高温下では、水-岩石反応や有機物分解反応の進行が促進されると同時に、生物活動は完全に停止する。熱水とは異なる

* 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

** 琉球大学理学部海洋自然科学科

〒903-0213 沖縄県中頭郡西原町千原1番地

り、マグマ活動の関与しない流体湧出は、冷湧水 (cold seep) と呼ばれる。冷湧水は、陸上に由来する地下水 (Manheim, 1967; Tsunogai *et al.*, 1996), 粘土鉱物の脱水 (Powers, 1967; Perry and Hower, 1972), あるいはハイドレートの崩壊 (Hesse and Harrison, 1981; Harrison *et al.*, 1982) など起源とすると考えられている。これら湧出流体の化学組成を詳細に調べることで、海底下地殻内環境について、少なくとも流体が流れる海底下地殻内流体系 (subseafloor geofluid system) については、理解を深めることができる。

海底下地殻内環境を特徴付ける物質の一つが、メタンである。メタンは海底下地殻内環境において、水—岩石反応や独立栄養化学合成代謝による有機合成生成物であり、化学反応や発酵代謝による有機物の最終分解炭素化合物の一つであるため、一般に単調に蓄積する。この特徴から、湧出するメタンの起源を推定することで、海底下地殻内流体系で起こる生物地球化学的プロセスを把握することが可能となる。さらに、推定した生物地球化学的プロセスが起こりうる環境を想定することで、海底下地殻内流体系の水循環を知る上での重大な制約情報も得ることができる。

メタンの起源を推定することを目的として、安定同位体比などの地球化学指標が用いられている (たとえば Whiticar, 1999)。ここで重要なことは、各メタン生成過程でそれぞれの地球化学指標が特異的な値を示すのは、それぞれの過程に特異性があるからである。これを勘案せず、単に指標の示す数値のみから起源について議論することは、メタンの起源推定を誤るのみならず、海底下地殻内環境に対する理解を誤った方向へ導く危険性をはらむ。実際、すでにそういった指標の利用法は少なくない論文で散見され、そして残念なことに邦人によるいくつかの著作もそこに含まれている。

そこで本稿では、メタンの起源推定指標について、これまでに得られた知見を整理・検討し、海底から湧出するメタンの起源についてより確からしく推定することで、海底下地殻内環境についての理解を深めることを試みる。まず2章では、地殻内環境で想定されるメタン生成過程について、炭素源 (無機物か有機物か) と反応主体 (化学反応か微生物代謝か) から4種類に分類し、それぞれの特徴を述べる (Fig. 1)。3章では、今では当たり前のよう利用されている指標について、その値を決定する機構に注意しながら有用性

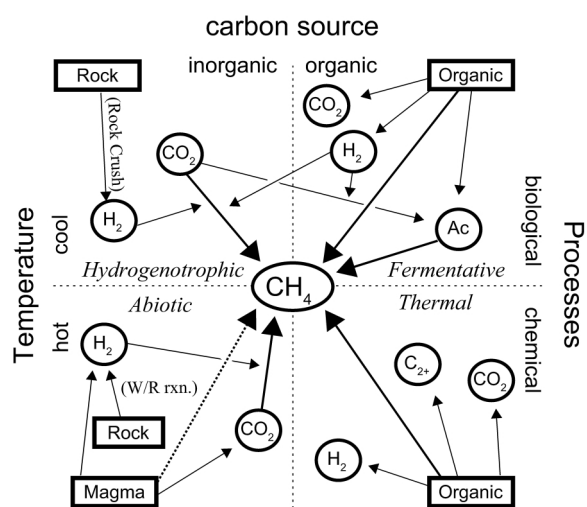


Fig. 1 A schematic drawing illustrating the methanogenic pathways in subseafloor geofluid systems with the processes effecting methanogenesis. Terms of "Ac" and "C₂₊" respectively mean acetate and hydrocarbons with carbon numbers more than 2.

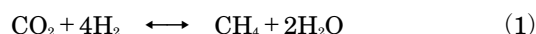
を検討する。これを踏まえ、つづく4章では海底熱水系, 5章では冷湧水系について、メタンの起源と地殻内流体系の様子について議論する。

2. 地殻内環境におけるメタンの起源

2.1 非生物化学反応

無機炭素化合物から化学反応によって生成するメタンを、一般に非生物メタン (abiotic methane) と呼ぶ。非生物メタン生成過程には、触媒表面における炭素の還元と連続的に起こる炭素—炭素結合の生成を伴うフィッシャー・トロプシュ型反応 (Fischer-Tropsch-Type reaction) と、単に触媒によって二酸化炭素をメタンへと還元するサバティエ反応 (Sabatier reaction) とがある (McCollom and Seewald, 2007)。非生物メタン生成は、堆積物の関与しない熱水系における主要なメタンの起源と考えられている。

非生物メタンの生成は下記の反応で代表的に表される。



上記平衡反応の平衡定数 (K) について、活量係数がすべて1であると仮定し、ソフトウェア SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992. <http://geopig.asu.edu/>で利用可能) に温度、圧力、および H₂濃度を入力し算出した結果を Fig. 2に示す。平衡定数の温度依存性から、

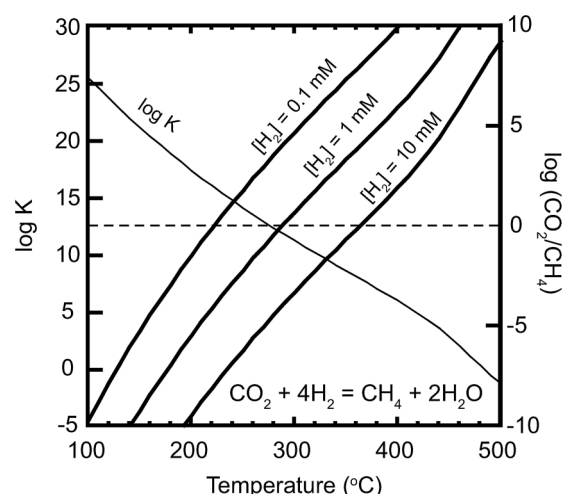


Fig. 2 Thermodynamic relationships between dissolved CO_2 and CH_4 . Log K for the reaction (1) is presented by a thin curve with a left y-axis. Calculated equilibrium (CO_2/CH_4) ratios at three values of H_2 concentration are presented by bold curves with a right y-axis. Activity coefficients are assumed to be equal to 1 for the calculation. The software and thermodynamic data (SUPCRT 92: Johnson *et al.*, 1992) provided on the website at [http://geopig.asu.edu/] were used for the calculation.

式(1)の反応は高温になるほど平衡が左辺に偏るため、マグマ温度 ($>800^\circ\text{C}$) においては CH_4 がほとんど存在しないと推定される。一方、高温熱水以下の温度 ($<\sim 400^\circ\text{C}$) では、二酸化炭素よりもメタンが多く存在する状態で熱力学的に安定となりやすい。非生物メタンの生成において、水素ガス濃度はメタン濃度に大きな影響を与える (Fig. 2)。実際、堆積物の関与しない熱水系では、水素ガス濃度とメタンガス濃度には正の相関関係が見られる (Fig. 3)。

2.2 有機物熱分解

有機物が熱され分解することで生成するメタンを、熱分解メタン (thermogenic methane) という。海底堆積物には有機物が含まれており、これが埋没することで地下の熱源に近づき温められ、熱分解が起こる。熱分解メタン生成は、 100°C 程度の温度から盛んに起こると考えられている (たとえば Quigley and Mackenzie, 1988)。熱分解反応ではメタン以外の高次の炭化水素などが同時に生成するため、熱分解メタンはこれら随伴する不純物の存在で特徴付けられる。

近年の科学技術、特に極限微生物学の劇的な進歩に

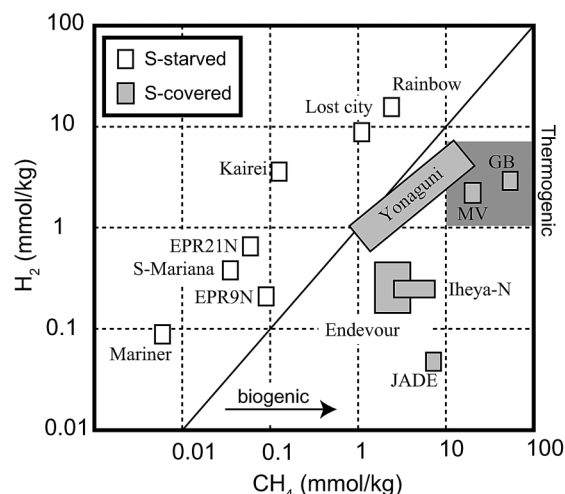


Fig. 3 Plots of CH_4 and H_2 concentrations in logarithmic scales. Measured values at sediment-starved and -related hydrothermal sites are respectively presented by open and gray squares with the names of the sites. MV and GB are respectively Middle Valley and Guaymas basin hydrothermal fields. Experimentally determined values for thermogenic CH_4 and H_2 (Seewald *et al.*, 1994) are described by dark gray area. Measured values for each hydrothermal site are from the literatures (Ishibashi *et al.*, 1995 (JADE); Konno *et al.*, 2006 (Yonaguni); Proskurowski *et al.*, 2006 (Lost city); 2008 (EPR9N); Takai *et al.*, 2008b (Mariner); Kawagucci *et al.*, 2010c (Iheya-N); T. Toki, unpublished (S-Mariana); McCollom, 2008 and therein (the others)).

よって、これまで熱分解に由来すると考えられた現象の一部が微生物活動によるものである可能性が示唆されている。メタンを生成する微生物の増殖可能温度が、オートクレープ温度 (121°C) を超える 122°C まで更新されたこと (Takai *et al.*, 2008a) は、従来は熱分解が卓越すると思われた温度帯において微生物活動が無視できないことを喚起している。実際、海底堆積物を 90°C で培養した実験 (Parkes *et al.*, 2007) では、滅菌対照と比べて、非滅菌試料で有意に高い濃度のメタンや水素ガスが観測されており、熱分解メタン生成に比べ微生物活動によるメタン生成が反応速度的に有意である場合があることを示している。

2.3 水素酸化型メタン生成代謝

無機物である二酸化炭素と水素ガスを用いてメタンを生成する微生物代謝を、水素酸化 (炭酸還元) 型

メタン生成代謝 (hydrogenotrophic methanogenesis) という。海底下地殻内環境では、通常無機炭酸が十分に存在するため、水素ガス量が水素酸化型メタン生成代謝を制限している。地殻内で微生物が増殖可能な温度環境 ($\leq 122^{\circ}\text{C}$) では、水素ガスは微生物発酵 (Jackson *et al.*, 2002) あるいは岩石破碎 (Wakita *et al.*, 1980) などによって供給されうる。前者が有機物の存在する嫌気環境下で広範に起こるのに対し、後者は特に活発な断層帯の周辺で起こる。

2.4 発酵型メタン生成代謝

酢酸やエタノール、トリメチルアミンなどの有機物からメタンを生成する代謝を、発酵型メタン生成代謝 (fermentative methanogenesis) という。発酵型メタン生成代謝では、有機物の中でも特定の官能基 (たとえばメチル基) が、メタンの基質となっていると考えられている。発酵型メタン生成代謝は有機物を必要とするため、その発現は有機物の存在する環境に限られる。なお、水素酸化型メタン生成代謝および発酵型メタン生成代謝を行う微生物はメタン菌と総称され、すべて古細菌 (Archaea) に属する。メタン菌は嫌気的な地殻内環境に広く生息していると考えられている (Valentine, 2007)。

3. メタンの起源推定に用いられる指標

3.1 安定炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$)

3.1.1 各メタン源の $\delta^{13}\text{C}$ 値 炭素の安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$: $[\{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}} - 1\} \times 1000]$ で定義) は、メタンの起源推定にもっとも広範に利用されている指標である。 $\delta^{13}\text{C}$ 値はメタンの中心骨格である炭素の持つ情報を利用するため、メタンの起源推定において極めて有用な指標である (Fig. 4)。

非生物メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値については、高温熱水と同等の高温高压下での非生物メタン生成を扱ったいくつかの実験で調べられている。Horita and Berndt (1999) および McCollom and Seewald (2006) の実験では、基質の炭素化合物と生成したメタンの間に、それぞれ $\varepsilon = 35\%$ ~ 60% および $\varepsilon = 36\%$ の同位体分別が見出されている (ε は各同位体の反応速度 k を用い、 $\varepsilon = [1 - (k_{13}/k_{12})] \times 1000$ で定義)。マグマ由来の二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ は -9% ~ -4% と推定されている (Blank *et al.*, 1993) から、これを炭素源としてメタンが生成すると仮定すると、その $\delta^{13}\text{C}$ 値は -40% 以下となることが予想される。しかし、非生物メタンが支配的であると考えられている堆積物の関

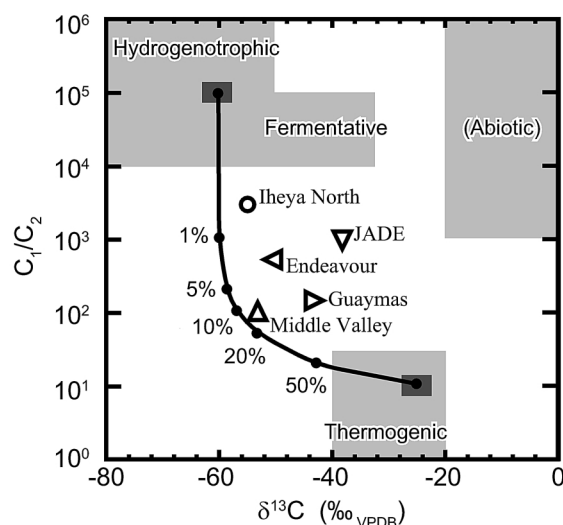


Fig. 4 Carbon isotopic composition versus C_1/C_2 ratios for volatile hydrocarbons in high-temperature hydrothermal fluids. The y-axis is in a logarithm scale. Fields in light-gray are probable ranges of values attributed to hydrogenotrophic, fermentative, and thermal methanogenesis. Dark-gray fields represent most probable values for hydrogenotrophic methanogenesis and thermogenic products based on the discussion in the literature. A mixing curve between the two dark-gray fields is presented with contribution ratios of thermogenic products. A field “abiotic” represents measured values at sediment-starved hydrothermal sites, not experimentally and theoretically estimated values. Measured values for each hydrothermal site are from the literatures (Ishibashi *et al.*, 1995 (JADE); Kawagucci *et al.*, 2010c (Iheya North); McCollom, 2008 and therein (the others)).

与しない高温熱水域のほとんどで、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は -20% ~ -5% の範囲におさまる。この実験値に基づく推定値と観測値の不一致の原因については、いまだ明らかでない。

熱分解メタン生成において、炭素源となるのは海底に堆積した有機物であり、その $\delta^{13}\text{C}$ 値は -30% ~ -20% 程度である (Craig, 1953)。有機物が熱分解してメタンを生成する際の ε 値については、多くの研究が行われている。たとえば、オクタデカンを真空中で $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ に熱した実験 (Sackett, 1978) では、 $\varepsilon = 25\%\sim 28\%$ という大きな同位体分別が求められてい

る。またエストニア産ケルサイトおよびキシライトをヘリウム流中で熱した実験 (Berner *et al.*, 1995) では、それぞれ最大で $\varepsilon = 17\%$ および $\varepsilon = 4\%$ の、いずれも温度が上がる ($>440^\circ\text{C}$) につれて小さくなる同位体分別が確認されている。さらに、基質となるケロジェンの成熟度が高いほど ε 値は小さくなると考えられている (Clayton, 1991)。しかし、熱分解メタン生成を調べた上記を含むほとんどの実験では、有機物反応容器に水や鉱物を充填していないことに注意が必要である。地殻内環境で有機物とともに必ず存在する水や鉱物は、熱分解過程の素反応やその反応速度に影響を及ぼすため、同位体分別の大きさについて重要なファクターである。Seewald *et al.* (1994) は、ワイマス湾 (Guaymas Basin) の表層堆積物を水堆積物比1.5~2.3に混合し高温高压下 ($300\sim 400^\circ\text{C}$, $400\sim 500$ 気圧) で反応させるという、可能な限り熱水域での熱分解を再現した系で実験を行っている。この実験では、10 mM 以上のメタン濃度が検出され、反応時間 (6,000時間) を通じて $\varepsilon = 2\%\sim 4\%$ の小さな同位体分別が得られている。先に述べた Sackett の実験でも、粘土鉱物を共存させて実施した実験では、 $\varepsilon = 3\sim 5\%$ まで分別が小さくなっている。同位体分別を引き起こす素過程については不明なままではあるが、水や鉱物が共存する条件の方がより天然の環境に近いことから、地殻内環境で起こる熱分解メタン生成では、小さな同位体分別しか起こらない可能性が高いと考えられる。

水素酸化型メタン生成代謝では、非常に幅広い ε 値が確認されている。Valentine *et al.* (2004) は、フロー型培養系でメタン菌を培養し、供給する水素ガス分圧 (0.3, 80 kPa) と ε 値 (64, 31%) の間に負の相関を見出した。彼らは、メタン生成代謝全体を単純に動的な同位体分別で描写する一般的な説明とは異なり、水素ガス濃度によってメタン生成代謝素過程の活性化エネルギーが変化し、素過程それぞれの可逆性が変化することで、速度論的な同位体分別と平衡の同位体分別が混在し、メタン生成代謝全体の見かけの同位体分別を支配しているという説明をしている。Penning *et al.* (2005) は、有機物発酵により水素ガスを生成する微生物とメタン菌との共培養系を構築し、共培養系内が低い水素ガス分圧 (<0.5 kPa) で維持され、大きな同位体分別 ($\varepsilon = 50\%\sim 70\%$) が起こることを追認した。またこの培養実験では、反応の自由エネルギー ΔG (水素ガス濃度に強く依存する)

と ε 値の間に明確な相関が確認された。ここで、一般的な堆積物環境では、微生物発酵による水素ガス生成が主たる水素ガス供給過程であり、共培養系 (Penning *et al.*, 2005) と類似した微生物生態系が構築されていると想定される。このため、海底下地殻内環境では、水素酸化型メタン生成代謝は“一般に”大きな同位体分別 ($\varepsilon = 50\%\sim 70\%$) を引き起こすと考えて差し支えないだろう。一方 Takai *et al.* (2008a) は、メタン菌を高い水素ガス分圧 (30 MPa) で培養した際に、非常に小さな同位体分別 ($\varepsilon = 9.4\%$) しか起こらないことを確認し、水素酸化型メタン生成代謝では“常に”大きな同位体分別が起こるという誤解に警鐘を鳴らしている。ここまでに紹介した同位体分別の程度に加え、炭素源となる二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値 (たとえば海水起源では $+0\%$) も、水素酸化型代謝で生成するメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値を支配する要因となる。

発酵型メタン生成代謝に由来するメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、メタンの起源となる炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値と、メタン化の際の同位体分別によって決まる。しかし、堆積物中の複雑な有機物組成のうちでメタン生成に関わる炭素 (官能基) を特定することは難しい。さらに、たとえば酢酸の場合、メタン生成基質となるメチル基の $\delta^{13}\text{C}$ 値は酢酸全体の $\delta^{13}\text{C}$ 値に比べ $-5\%\sim -10\%$ 程度小さいこと (たとえば Blair and Carter, 1992; Conrad *et al.*, 2009) が知られている。このため、メタンの基質となる炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値を、堆積有機物全体の $\delta^{13}\text{C}$ 値 ($-30\%\sim -20\%$) と同一視することには問題があるだろう。発酵型メタン生成代謝のうちでもっとも活発に起こる酢酸分解型メタン生成代謝については、多くの研究で同位体分別が調べられている。Blair and Carter (1992) では、酢酸のメチル基からメタンが生成する際の同位体分別について、沿岸堆積物の観測から $\varepsilon = \sim 32\%$ と推定している。また、Krzycki *et al.* (1987) および Valentine *et al.* (2004) では分離株の培養から、それぞれ $\varepsilon = 21\%$ および $\varepsilon = 7\%$ を推定している。このように、酢酸からメタンが生成する際の同位体分別は、一般に水素酸化型メタン生成代謝と比べ小さい。一方、Krzycki *et al.* (1987) および Summons *et al.* (1998) では分離株の培養によって、それぞれメタノールおよびトリメチルアミンからメタンが生成する際の同位体分別を推定しており (それぞれ $\varepsilon = 79\%$ および $\varepsilon = 50\%\sim 71\%$)、これらは水素酸化型メタン生成代謝で起こりうる分別と同等に大きい。

3.1.2 二次的な $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化 たとえ起源ごとに異なる $\delta^{13}\text{C}$ 値を有していたとしても、メタンが流体に付加された後に $\delta^{13}\text{C}$ 値が二次的に変化しては、起源推定指標としての有用性は損なわれる。そこで、地殻内流体にメタンが溶存した後に、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が二次的に変化する可能性を検討する。

先に述べた通り、メタンは二酸化炭素との間で式(1)の化学平衡反応が起こるが、この反応はメタンと二酸化炭素の間の炭素同位体交換反応と見ることができる。式(1)におけるメタンと二酸化炭素の平衡の炭素同位体分別係数は Richet *et al.* (1977) や Horita (2001) によって決められている。高温熱水の反応域 (hydrothermal reaction zone) では、この炭素同位体交換反応が反応速度的に起こりうると考えられてきた。しかし、海底熱水で観測されるメタンと二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係性には非常に大きなバリエーションが見られることなどから、高温である熱水反応域においてさえ、炭素同位体交換反応は無視できると考えられている (McCollom, 2008)。

微生物によるメタン酸化は同位体分別を伴うため、 $\delta^{13}\text{C}$ 値を二次的に変えうる過程である (たとえば $\varepsilon = 5 \pm 1\%$; Tsunogai *et al.*, 2000)。地殻内流体が海洋へ噴出する直前に酸化的な海水成分と混ざる環境では、微生物メタン酸化が可能になる。実際、高温熱水と海水が混ざる噴出口周辺の地殻内環境では、隣接する高温熱水に比べメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値が顕著に異なることがいくつかの熱水域で明らかにされている (Proskurowski *et al.*, 2008; Toki *et al.*, 2008)。とはいえ、微生物メタン酸化は海底下のごく浅部でのみ起こっており、硫酸などの酸化剤が完全に枯渇している還元的な領域 (深部) から試料を採取することで、その影響を最小限にすることができる。

物理過程による炭素同位体比の変化も考慮する必要がある。地殻内環境でメタンがフリーガスとして存在しているならば、気体の拡散に伴う物理的な同位体分別が起こる可能性がある (Prinzhofer and Pernaton, 1997)。しかし、海底下地殻内の温度圧力条件におけるメタンの高い溶解度 (たとえば 100 bar では 48 mM 以上; Duan and Mao, 2006) から、メタンは流体に溶存し移流していると考えられ、気体拡散による同位体比の変化は考慮しないでもいいだろう。熱水ではしばしば二相分離 (沸騰) により、メタンが二相に分配される現象が起こる。たとえば沖縄トラフ第四与那国海丘では、二相分離や続いて起こる液体二酸化炭素や

ハイドレートの形成に伴いメタンの濃度も大きく変動している (Konno *et al.*, 2006)。しかし、それでもメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値のバリエーションは高々 3‰ であり、二相分離などで起こる $\delta^{13}\text{C}$ の変化は、 $\delta^{13}\text{C}$ 値を用いたメタンの起源推定において重大な影響は及ぼさないだろう。

3.2 C_1/C_2 比

メタンとエタンの存在度比を意味する C_1/C_2 比も、 $\delta^{13}\text{C}$ 値と同様に広く用いられている指標である (Fig. 4)。非生物メタンの生成実験のうち、鉄粉を触媒として加えた実験系 (McCollom and Seewald, 2006; McCollom *et al.*, 2010) では、エタンを含む炭素数 2 以上の炭化水素が生成し、 $\text{C}_1/\text{C}_2 = \sim 3$ という非常に低い値が確認されている。一方、ニッケル鉄アロイを触媒として用いた系 (Horita and Berndt, 1999) では、炭素数 2 以上の有機物は検出されず、 $\text{C}_1/\text{C}_2 > 10^3$ と推定された。非生物メタンが主要なメタンの起源であると考えられる玄武岩質の中央海嶺型熱水では、ニッケル鉄アロイは安定に存在しえないが、観測される C_1/C_2 比は一般におよそ 10^3 以上である。

有機物の熱分解過程では、メタンとともに炭素数 2 以上の炭化水素が生成する。熱水環境を模した熱分解実験 (Seewald *et al.*, 1994) ではエタンが分析されておらず、 C_1/C_2 比が得られていない。また、オクタデカンを経基質に用いた Sackett (1978) の実験では $\text{C}_1/\text{C}_2 < 1$ であったが、ケロジェンを基質に用いた Berner *et al.* (1995) の実験では $\text{C}_1/\text{C}_2 > 2$ であった。しかし先に述べた通り、これらの実験は水の無い条件で行われており、海底下環境で起こる反応とは大きく異なると予想される。さらに、熱分解由来の成分が卓越していると考えられている天然ガスや熱水などでは、 C_1/C_2 比は $10 \sim 10^3$ と高い (Wakita *et al.*, 1990; desMarais *et al.*, 1981; Cruse and Seewald, 2006)。しかし、これらは微生物由来のメタンを含んでいる可能性が高く、純粋に熱分解に由来する C_1/C_2 比は、観測値よりも小さいと推定される。たとえば熱分解生成物の低次炭化水素がより高次の炭化水素の C-C 結合がランダムに切れて生成すると仮定すると、純粋に熱分解に由来するメタンとエタンの比は、エタンとプロパンの比と同等、もしくは、メタンが熱分解の最終生成物として蓄積することを考慮すると、やや大きいと予想することが出来る。上に挙げた天然環境では、メタン／エタン比が $10 \sim 10^3$ と大きなバリエーションを示す一方で、エタン／プロパン比はほとんどが 2～10 程度にお

さまっており、純粋に熱分解に由来する C_1/C_2 比は、2~100程度であろうと推察される。この C_1/C_2 比は、顕著な熱分解過程の寄与が知られるミドルバレー熱水域やワイマス熱水域（4.2.3項で詳述）の観測値と同等であり、妥当な値である。

微生物によるメタン生成代謝は、二酸化炭素あるいは有機物の末端炭素を基質とするため、基本的に C_2 以上の炭化水素の生成を伴わない。一方、分離培養されているメタン菌 *Methanosarcina barkeri* 227株は、エタノールを利用してエタンを生成することができ、その際に生成する気体の C_1/C_2 比は 10^4 程度である (Belay *et al.*, 1988)。また、海底堆積物におけるエタンやプロパンの濃度および $\delta^{13}C$ 値の分布から、酢酸などを用いることでエタンおよびプロパンを生成する微生物代謝が海底下で起こっていると主張する報告もある (Oremland and Desmarais, 1983; Hinrichs *et al.*, 2006)。Vogel *et al.* (1982) は、サンフランシスコ湾の堆積物を熱分解が起こりえない $27^\circ C$ で培養し、その生成物から $C_1/C_2 = 10^3 \sim 10^4$ を得ている。これらの事実は、特に有機物を利用する微生物メタン生成では、エタン生成を伴う場合があることを意味している。このため、発酵型メタン生成代謝では $C_1/C_2 = \sim 10^4$ 程度、水素酸化型メタン生成代謝では $C_1/C_2 > 10^4$ と推定される。

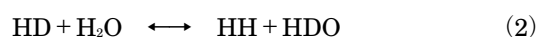
メタンとエタンでは物理・化学的な性質が大きく異なる。このため、微生物による酸化、液体二酸化炭素およびハイドレート形成 (Konno *et al.*, 2006)、あるいは岩石や堆積物 (Igari, 2001) および炭酸塩 (Ijiri *et al.*, 2008) への吸着や脱離といった地殻内での諸過程で、 C_1/C_2 比が二次的に変化する可能性がある。一方、Igari (2001) は、粘土鉱物やゼオライトへの吸着による変化は、これらが水和している通常の地下条件下では重要でないことを指摘している。その他の過程が海底下環境で C_1/C_2 比に与える影響についての定量的な評価はなされていないが、 C_1/C_2 比を指標として用いる際には、これらの過程が対象とする系で起こりうるかどうかを評価する必要がある。これら物理化学過程が起こりうる環境では、 C_1/C_2 比が必ずしも起源の情報を保有していない可能性に注意を払うべきであろう。

3.3 安定水素同位体比 (δD)

メタンの安定水素同位体比 ($\delta D: [\{ (D/H)_{\text{sample}} / (D/H)_{\text{VSMOW}} - 1 \} \times 1000]$) で定義) は、メタンの起源推定指標として提案されている (Whiticar, 1999) もの、

あまり積極的に用いられていない。その理由の1つとして、従来の分析手法では試料が大量に必要であったことが考えられる。しかし近年、連続フロー型質量分析法が発展し、メタンの δD 値についても微量試料量かつ容易に分析が可能になったことで (Yamada *et al.*, 2003; Umezawa *et al.*, 2009)、地殻内流体試料についても観測値があらためて出始めている (Proskurowski *et al.*, 2006; Kawagucci *et al.*, 2010c)。

各メタンの起源のとりうる δD 値について、詳細が把握できていないことも、指標として積極的に用いられない原因の1つである。水素酸化型メタン生成代謝の場合、生成するメタンの水素原子4つのすべてが水に由来すると考えられてきた (Daniels *et al.*, 1980)。これが正しいならば、生成するメタンの δD 値は基質である水の δD 値の変動に対応して傾き1の直線関係で変動するべきである。しかし、土壌の培養実験からは幾分か小さな傾き (たとえば0.683: Sugimoto and Wada, 1995) が得られている。また、メタン生成の際の水素同位体分別の程度が、水素ガス濃度に依存し、正あるいは負の相関を持つ (それぞれ Burke, 1993; Yoshioka *et al.*, 2008) という議論も行われている。Valentine *et al.* (2004) による分離株の培養実験では、培地の水素ガスの δD 値が培養時間とともに変化し、生成するメタンの δD 値も変化する様子が確認されている。これらの事実は、水素酸化型代謝で生成するメタンの水素源が、水のみでなく水素ガスにも由来している可能性を示唆しており、同時に、水とともに水素ガスの δD 値もメタンの δD 値を決定する重要なファクターになることを示している。ここで、水素ガスの代謝に関与する酵素ヒドロゲナーゼ (hydrogenase) が式(2)の同位体交換反応を促進する (Vignais, 2005; Campbell *et al.*, 2009) ため、メタン菌培地中の水素ガスの δD 値は、式(2)の平衡値に向かって変化する (Valentine *et al.*, 2004)。



水素酸化型メタン生成代謝が起こる天然環境ではヒドロゲナーゼが機能しており、式(2)は平衡に達していると考えられる一方で、培養系では初期条件として導入する水と水素ガスの間で式(2)が平衡にあるとは限らない。今後の培養実験では、培地の初期条件として式(2)が平衡であるか否かを勘案し、あらためて水素酸化型代謝で生成するメタンの δD 値を支配する機構

について検討すべきであろう。一方、酢酸発酵によって生成するメタンの場合、メタンの水素のうち、4つ中3つは酢酸のメチル基に由来すると考えられており、生成するメタンの δD 値は基質である水の δD 値の変動に対応して傾き0.25の直線関係を持つことが予想されるが、培養実験では異なる値が得られている(たとえば0.437: Sugimoto and Wada, 1995; 0.19: Valentine *et al.*, 2004)。これは、メタン生成反応時に酢酸のメチル基に由来する水素の幾分かが水と同位体交換を行っている可能性を示唆している。また、熱分解メタンがとりうる δD 値の範囲についても明らかではない(Schoell, 1980)。

生成したメタンの水素が、周辺の水素ガスや水と水素同位体交換することによって、メタンの δD 値が二次的に変化するということにも注意が必要である(Fig. 5)。中心骨格である炭素に比べ末端に水素が位置することから、メタンの水素同位体交換式(3)は炭素同位体交換式(1)よりも容易に起こると考えられる。



式(2)および(3)については、平衡の水素同位体分別係数が決められている(Horibe and Craig, 1995)。式(2)については、高温熱水では平衡にあることが確認されている(Fig. 5; Proskurowski *et al.*, 2006; Kawagucci *et al.*, 2010a)。また微生物が生息可能な温度では、酵素ヒドロゲナーゼの働きにより同位体交換が促進されるため、式(2)は平衡に達している可能性が高い。ここで、式(2)が平衡にあると仮定すると、水の δD 値と式(2)、(3)の同位体分別係数から、式(3)が平衡に達した際のメタンの δD 値を算出することができる(Fig. 5: 図は $\delta D_{\text{H}_2\text{O}} = +0\text{‰}$ と仮定)。熱分解が起こるような高温環境、あるいは低温でも長い滞留時間があれば、水素同位体交換反応がメタンの δD 値を支配している(書き換えている)可能性は否定できない。実際、天然環境のメタンで、微生物起源と考えられているものがとる広い範囲の δD 値(Schoell, 1980)が、微生物培養実験で決められた δD 値($\sim -300\text{‰}$: $\delta D_{\text{H}_2\text{O}} = +0\text{‰}$ と仮定: Sugimoto and Wada, 1995; Valentine *et al.*, 2004; Yoshioka *et al.*, 2008)から、 100°C 以上での水素同位体平衡値($> -170\text{‰}$: Horibe and Craig, 1995)までをカバーしていることに注目されたい(Fig. 5)。この事実は、もちろんメタン生成過程に由来する δD 値である可能

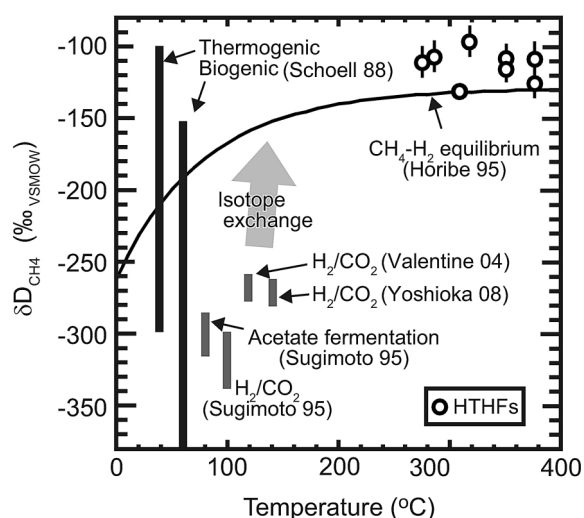


Fig. 5 Relationship between the δD values of CH_4 and the fluid temperature. Open circles indicate measured δD values from high-temperature hydrothermal fluids (HTHFs) with sampled temperatures (from Proskurowski *et al.*, 2006 and Kawagucci *et al.*, in press). The δD values of CH_4 at the isotope equilibrium between CH_4 and H_2 , presented by a curve, are calculated from the temperature-dependent isotope fractionation factors for the reactions 2 and 3 (Horibe and Craig, 1995) assuming the isotope equilibrium between H_2 and H_2O at $\delta D_{\text{H}_2\text{O}} = +0\text{‰}$. Black bars represent reported ranges of δD values in environmental CH_4 regarded as thermogenic and biogenic by Schoell (1988). Gray bars represent estimated values from cultivations of methanogens by Sugimoto and Wada (1995), Valentine *et al.* (2004), and Yoshioka *et al.* (2008) assuming $\delta D_{\text{H}_2\text{O}} = +0\text{‰}$. Black and gray bars are independent from x-axis (temperature) and only indicate δD values.

性是否定できないが、微生物が生成したメタンの δD 値が地殻内環境に滞留する間に水素同位体交換反応によって二次的に変化しているとする、うまく説明できる。この説明の通りの過程が起こっているのであれば、地殻内メタンの δD 値は起源推定指標として必ずしも有用でないかもしれない。

3.4 水素ガス濃度、 H_2/CH_4 比

水素ガスは、水素酸化型メタン生成代謝や非生物メタン生成において、メタンを作る際に無機炭素を還元する役割を担う(Fig. 1)。このため、湧出する流体

の水素ガス濃度を知ること、水素ガスの生成場を推定することができるため、メタン起源推定において重要な意味を持つ。

非生物メタン生成反応が進行するような高温環境では、水素ガス濃度は水—岩石反応によって緩衝されているため、母岩の酸化還元状態によって決まると考えられている (Butterfield *et al.*, 2003)。実際、超マフィック岩を母岩とするレインボー (Rainbow) 熱水域では16 mM という高水素ガス濃度 (Charlou *et al.*, 2002) が観測されている一方、より酸性なデイサイトを母岩とするマリナー (Mariner) 熱水域では0.01 mM 程度の水素ガス濃度が観測されている (Fig. 3) (Takai *et al.*, 2008b)。超マフィック岩を用いた高温高压下での水—岩石反応実験では、熱水域での観測値を説明しうる水素ガスの生成が確認されている (たとえば Allen and Seyfried, 2003; Yoshizaki *et al.*, 2009)。高温の水—岩石反応で生成した水素ガスは、噴出するまで高温熱水とともに移流するため、微生物による消費を受けることはほとんどないと考えられる。堆積物の関与しない熱水域のほとんどで H_2/CH_4 比は1以上となる特徴を持つ (Fig. 3) (Kawagucci *et al.*, 2010b)。

有機物の存在する環境では、熱分解および微生物過程で、メタンとともに水素ガスが発生する。海底堆積物を用いた熱水実験 (Seewald *et al.*, 1994) では、水素ガス濃度は最大で6.9 mM まで上昇し、生成物の H_2/CH_4 比は0.02~0.2であった。一方、堆積物中の微生物発酵によって生成する水素ガスは、つづいて周囲で起こる水素酸化型メタン生成代謝によって消費されるため、高濃度まで蓄積しないと考えられる。Penning *et al.* (2005) の共培養系では、水素ガスははじめ増加するがメタンの増加に伴い減少し、最終的に H_2/CH_4 比は0.1以下となっている。

岩石破碎 (断層活動) は、低温で有機物が無いような環境であっても、水素ガスを生成しうる過程である (Fig. 1)。山崎断層帯の土壤中で水素ガスの高濃度が観測された (Wakita *et al.*, 1980) のを皮切りに、多くの断層帯土壤で高い水素ガス濃度が観測されている (Sugisaki *et al.*, 1983)。また近年の掘削研究により、地下3,000 m のサンアンドレアス断層周辺部でも高い水素ガス濃度が観測されている (Wiersberg and Erzinger, 2008)。断層帯で見られる水素ガスの起源については、岩石破碎面で生じたラジカルと水との反応によるものだと考えられている (Kita *et al.*, 1982;

Kameda *et al.*, 2003)。断層帯の近くで流出する地殻内流体のメタンの起源を考察する場合には、岩石破碎 (断層活動) に由来する水素ガスと、それを利用した水素酸化型メタン生成代謝の可能性についても注意を払うべきであろう。

3.5 その他の指標

ヘリウム-3 (3He) がマントルに由来し生物化学反応と無関係であることから、 CH_4/He 比はマントルマグマ (非生物反応) 由来のメタンとそれ以外からのメタン供給を見分ける指標として、広く利用されている (たとえば Wakita *et al.*, 1990; Sakata *et al.*, 1997; Kawagucci *et al.*, 2008)。実際、堆積物の関与する熱水では、関与しない熱水に比べて高い CH_4/He 比が観測されており (たとえば Ishibashi *et al.*, 1995)、堆積物有機物の関与するメタンの供給を示唆している。一方 CH_4/He 比は、メタンが熱分解由来か、あるいは微生物由来かという起源推定には有効ではない。

炭素-14 (^{14}C) は半減期が5,730年の放射性同位体であり、時間軸を導入したメタンの起源推定を可能にする指標である。熱分解が起こるほど深く埋没した有機物やマントルマグマの炭素化合物については、 ^{14}C が枯渇していることが予想されるが、海水由来の無機炭素や堆積層浅部の有機物などには有意な量の ^{14}C が含まれている。このため ^{14}C は、浅部でおこる (冷たい) メタン生成過程と深部で起こる (熱い) メタン生成過程 (Fig. 1) の寄与を見分けるのに有効な指標であるといえる (たとえば Pearson *et al.*, 2005)。

ヨウ素-129 (^{129}I) は半減期が1,570万年であり、またヨウ素が生体有機物に濃集することから、海底堆積物と関わる海底下地殻内流体系を理解するのに非常に有効な指標だと考えられている (たとえば戸丸ほか, 2009)。特にメタンとヨウ素はともに海底堆積物を起源とすることから、このような地殻内流体系におけるヨウ素の挙動解析は、メタンの起源を推定するのに大変有効である (たとえば Tomaru *et al.*, 2009)。ただし、地殻内流体やコア試料のヨウ素分析例は多くなく (You *et al.*, 1994; Muramatsu *et al.*, 2007)、地殻内環境におけるヨウ素の挙動についてはいまだ不明な点が多い。今後の研究により、海底下のヨウ素およびその放射性同位体組成に関する知見が集積されることが望まれる。近年、 ^{129}I の地球科学試料分析ラインが本邦でも構築されており (Suzuki *et al.*, 2004; Matsuzaki *et al.*, 2007)、加速度的に研究が進展する

ことが期待される指標である。

環境中の微生物組成はメタン生成過程を考察する上で重要な指標である。メタン菌がいなければ微生物由来のメタンは存在しえない。また、水素酸化型メタン生成代謝が起こりうる環境でも、温度や水素ガス濃度によっては、同様に水素ガスと二酸化炭素を利用する水素酸化型酢酸生成代謝 (Fig. 1) が卓越する可能性が培養実験で指摘されている (Kotsyurbenko *et al.*, 2001)。さらに、湖底堆積物の遺伝子解析 (Chan *et al.*, 2005) によって、深度方向に水素酸化型メタン菌と酢酸発酵型メタン菌の相対組成に変化があることが明らかになっている。地球化学指標と並行して微生物学的な指標も検証することで、より確からしくメタンの起源を論じることが可能になる。一方で、環境中の遺伝子の存在と微生物の活性は必ずしも一致しないため、湧出する流体に含まれる遺伝子は流体に影響を与えた微生物生態系を必ずしも代表しえないことにも注意が必要である。

4. 海底熱水系におけるメタンの起源

4.1 堆積物の関与しない海底熱水系

地質的に見て周辺にほとんど堆積物が存在しない熱水では、メタンの起源は非生物メタンに限られると考えられている。この種の熱水域で観測されるメタン濃度は大きな幅を持つが、母岩の酸化還元状態によって決まる水素ガス濃度と相関を示し (Fig. 3), 超マフィック岩を母岩とする熱水では1 mM を超える一方 (Charlou *et al.*, 2002), 酸性岩を母岩とする熱水では0.01 mM 程度である (Takai *et al.*, 2008b; Toki *et al.*, 2008; T. Toki, unpublished data)。これまでに調査が行われたこの種の熱水域では、 $\delta^{13}\text{C} = -20\text{‰} \sim -5\text{‰}$, $\text{C}_1/\text{C}_2 > 10^3$, $\delta\text{D} = -130\text{‰} \sim -100\text{‰}$, および $\text{H}_2/\text{CH}_4 > 1$ などの特徴が共通して観測されている (Figs. 3, 4, および5; McCollom, 2008)。しかし、式 (1) の平衡定数 K (Fig. 2) を利用し、熱水端成分の物理・化学条件から算出したメタン濃度は、観測される熱水端成分のメタン濃度と数桁異なり一致しない (McCollom and Seewald, 2007)。また、 $\delta^{13}\text{C}$ 値や C_1/C_2 比の観測値についても、3章で紹介した熱水実験の結果とは必ずしも一致しない。これらの実験や理論と観測値の不一致から、堆積物の関与しない熱水域におけるメタンの起源も今後の研究課題である。本稿では、多くの熱水でこれらの共通した特徴が見出されるという事実から、堆積物の関与しない熱水域で観

測された特徴を、熱水域における非生物メタンの特徴として扱い、以下での議論に用いる。

4.2 堆積物の関与する海底熱水系

堆積物の関与する海底熱水系におけるメタンの起源について、まず伊平屋北熱水域の観測から新たなモデルを提案した著者らの論文 (Kawagucci *et al.*, 2010c) を紹介し、つづいてそれに基づき他の熱水域でのメタンの起源について論じる。

4.2.1 伊平屋北熱水域: MMR モデルの構築 伊平屋北熱水域では、メタン濃度が3 mM, $\delta^{13}\text{C} = -54\text{‰} \sim -51\text{‰}$, $\delta\text{D} = -130\text{‰}$ および $\text{C}_1/\text{C}_2 = 3 \times 10^3$ という特徴が観測されている (Figs. 3, 4, および5; Kawagucci *et al.*, 2010c)。沖縄トラフは酸性岩を母岩とするため、非生物メタンは高々0.1 mM 程度と考えられる (Fig. 3)。このため、熱水端成分 (3 mM) に対する非生物メタンの寄与は無視でき、ほとんどが堆積有機物に関連すると考えられる。伊平屋北の水素ガス濃度は0.2 mM と酸性岩に産する熱水としては比較的高い (Fig. 3) もの、熱分解の寄与がそれほど大きくないことを示唆している。ここで、熱分解過程と微生物過程の C_1/C_2 比をそれぞれ10と10⁴と仮定すると、熱分解の寄与は高々3%程度であると推定される。仮に熱分解メタンの寄与が3%で $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ (Seewald *et al.*, 1994) だとすると、微生物が生成した CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ は -55‰ 程度と見積られるが、これは水素酸化型メタン生成代謝によって実現される値である。これらの事実から、伊平屋北熱水域のメタンの主たる起源となる過程は、水素酸化型メタン生成代謝であると推定される。

つづいて水素酸化型微生物メタンが熱水循環系のどこで付加されているかを明らかにするため、炭素のマスバランス計算でメタン生成の場を考察した (Kawagucci *et al.*, 2010c)。その結果、伊平屋北熱水の噴出口が存在する谷部に埋没した有機炭素量では、現在のメタン噴出フラックスを数十年程度しか継続させることができないことが明らかとなった。また、海底地質調査の結果 (Tsuji *et al.* submitted) は、噴出口が存在するカルデラの外輪山を通じて、谷外部から谷内へと水が流入している可能性を示している。これらの事実から、数キロメートル離れた谷外の堆積層が熱水循環の流入域 (hydrothermal recharge zone) となっていて、そこで水素酸化型メタン生成代謝が起こりメタンを熱水循環系に付加していることが、高温熱水に溶存して噴出しているメタンの起源で

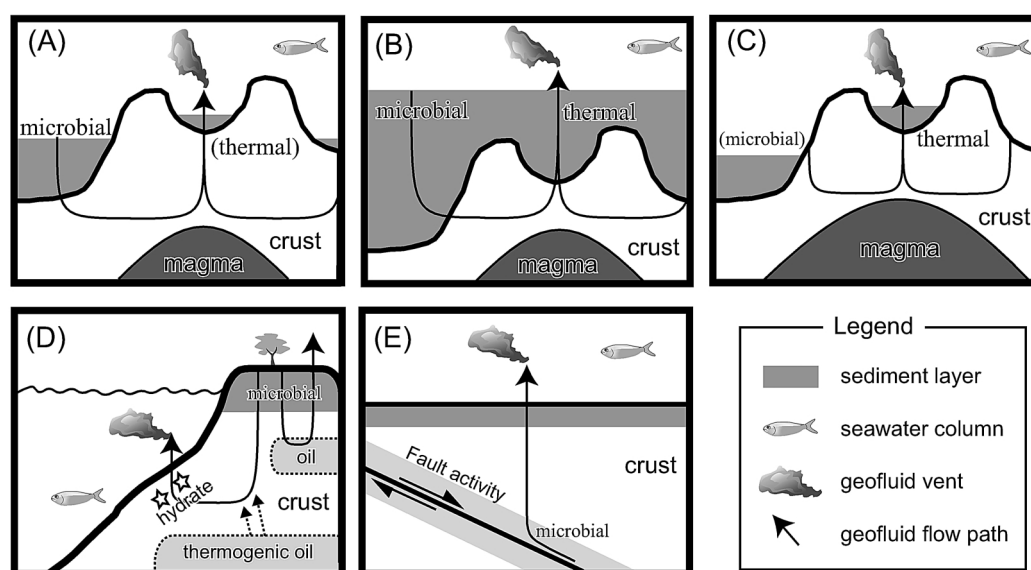


Fig. 6 Schematic drawings illustrating the MMR model. Details of these drawings are presented in Kawagucci *et al.*, 2010c.

あると考えた。著者らはこれを「MMR モデル (Microbial Methanogenesis at Recharge area in hydrothermal circulation)」と命名した (Fig. 6 A: Kawagucci *et al.*, 2010c)。MMR モデルに基づく、熱水流入域で流体に付加したメタンは、熱水循環の道すがら熱水反応域で300°C以上の高温に曝される。このことと、メタンの δD 値 (-130‰) が培養実験で決められた微生物起源の範囲 ($\sim -300\text{‰}$) でなく高温での同位体平衡値 (300°Cの時 -130‰ : Fig. 5) を示すことは、整合的である。

4.2.2 エンデバー熱水域 ファンデフカ海嶺エンデバー熱水域 (Endeavour, Juan de Fuca Ridge) は、噴出口の存在する軸谷部に堆積物が存在しないため、その地質背景から堆積物の関与しない熱水と分類されているが、1 mM を超える高いメタン濃度など化学組成は堆積物の関与する熱水に類似している (Figs. 3および4: Lilley *et al.*, 1993; 2003; Proskurowski *et al.*, 2006)。この地質背景と化学組成の相違については、海底下に有機物が埋没しており熱分解しているという説 (Lilley *et al.*, 1993) が有力であった。しかし、 $\delta^{13}\text{C} = -55\text{‰} \sim -50\text{‰}$ および $\text{C}_1/\text{C}_2 > 3 \times 10^2$ という特徴は伊平屋北熱水域と類似しており (Figs. 3および4)、熱分解メタンよりむしろ水素酸化型の微生物メタンが卓越していると推定される。そこでMMRモデルを適用して地質背景と化学組成の関係性について考えると、埋没有機物やその熱分解と

いった特殊な環境を想定しなくとも、拡大軸谷外側の堆積層を熱水流入域の起点とし、そこで水素酸化型メタン生成代謝が起こっているとすれば、矛盾なく説明することができる (Fig. 6A)。軸谷外側の堆積層や軸谷部の掘削観測によってメタンの起源をより確からしく推定することが望まれる。

4.2.3 ミドルバレー熱水域およびワイマス熱水域 ミドルバレー熱水域 (Middle Valley) およびワイマス熱水域 (Guaymas) には、それぞれ1,500 m および500 m という非常に厚い堆積物が存在することが知られている (Cruse and Seewald, 2006; Teske *et al.*, 2002)。熱水の化学組成は、 $\delta^{13}\text{C}$ 値 (それぞれ -54.3‰ および -43.3‰ 。以下同) は伊平屋北熱水域などと同様であるものの、高濃度のメタン (20.3 mM, 54 mM)、水素ガス (2.6 mM, 3 mM)、および低い C_1/C_2 比 (87.5, 122) を持つ点で異なる (Figs. 3および4: Cruse and Seewald, 2006; McCollom, 2008)。水素ガスやエタンは、特に熱分解によってメタンとともに供給される成分である。Cruse and Seewald (2006) はミドルバレー熱水域について、微生物代謝が大部分のメタンを供給しているのに加えて、熱分解過程が水素ガスや C_2 以上の炭化水素を供給していると考えている。この熱分解生成物と微生物代謝生成物との共存についても、MMRモデルで説明できる (Fig. 6B)。温度の低い熱水流入域で微生物代謝によるメタン生成が起こり、その後流体が熱水反応域から

熱水噴出域 (hydrothermal discharge zone) へと流れ、その高温環境で有機物の熱分解が起こっているとすれば、両者の共存を矛盾なく説明できる。またこの説によれば、純粋な熱分解生成物の C_1/C_2 比は 87.5 より大幅に小さいことになる。

4.2.4 その他の沖縄トラフの熱水域 第四与那国熱水域は沖縄トラフ熱水の中でもとりわけ高いメタン濃度 (1.2~13.5 mM) を持つ (Fig. 3)。またメタンの $\delta^{13}C$ 値は非常に大きな値 (-27% ~ -24%) をとり、水素ガス濃度についても酸化的な母岩から考えられる濃度 (<0.1 mM) と比べ、非常に高い値 (0.8~5.5 mM) を示す (Figs. 3および4) (Konno *et al.*, 2006)。これらの特徴は、微生物メタンに比べ、熱分解メタンが卓越していることを示唆している。熱分解過程の卓越については、熱水循環系が小さく、低温である流入域と高温である反応域および噴出域との体積比 (滞留時間比) が相対的に後者へ傾いたため、流入域で微生物メタンを供給する時間 (空間) が短かった (少なかった) と考えれば、整合的に説明することができる (Fig. 6C)。このような特徴は、比較的新しい熱水活動あるいはマグマイベント時 (Lilley *et al.*, 2003) など、マグマ活動が活発な際に現出すると考えられる。

伊是名海穴 JADE サイトでは、1989年に「しんかい2000」による詳細な地球化学観測が行われており (Sakai *et al.*, 1990)、その際のメタン濃度は 7.6 mM で $\delta^{13}C = -41\%$ ~ -36% であった (Ishibashi *et al.*, 1995)。この $\delta^{13}C$ 値は、熱分解、発酵型メタン生成代謝、および水素酸化型メタン生成代謝のいずれでも説明されうる値である。著者らは2008年の淡青丸航海 (KT-08-04次航海) において JADE サイト直上で熱水プルームの観測を行い、 C_1/C_2 比 (10^3 ~ 10^4) を得た (Kawagucci *et al.*, 2010b)。この値が熱水端成分を表しているなら、JADE サイトのメタンのほとんどは微生物起源と考えられる (Fig. 4)。JADE サイトは海穴斜面に位置し、噴出口周辺の堆積層が薄いという地質背景を持ち、熱分解の寄与は小さいことが予想されることから、化学組成と調和的である。

伊是名海穴の底部に位置する HAKUREI サイトでは、潜航調査に基づく気体成分組成は得られていないが、上記の淡青丸航海において、熱水端成分組成の推定値として、 $\delta^{13}C = -32\%$ 、 C_1/C_2 比 (10^3 ~ 10^4)、および $H_2/CH_4 = 0.02$ が得られている (Kawagucci *et al.*, 2010b)。また CH_4/δ^3He 比は隣接する JADE サイト

に比べ1.5倍高い。 H_2/CH_4 比および C_1/C_2 比は熱分解の寄与がほとんどないことを示唆している一方、JADE サイトより高い $\delta^{13}C$ 値や伊是名海穴底部の厚い堆積層 (~150 m) が存在する地質背景は、熱水噴出域における熱分解由来成分の付加を示唆している。潜航調査によって HAKUREI サイトと JADE サイトの気体成分組成を詳細に調べ、両者を比較することで、熱水上昇中に起こる堆積物の熱分解過程による化学組成変化を評価できるだろう。

5. 非熱水の地殻内流体への適用

ここまでの章では、海底下地殻内流体の一つとして、海底熱水系のメタンの起源について述べてきた。堆積物の関与する各熱水循環系で観測される多様なメタン組成の成り立ち (メタンの起源および水循環) について、著者らの提案した MMR モデルを用いることで一貫して説明できることを示した (Figs. 6A, 6B, および6C)。ここからは、MMR モデルを熱水系以外の地殻内流体である冷湧水系に適用し、モデルの普遍性とその展望を示したい。

5.1 南海トラフ大峰リッジ海底湧水域

南海トラフ熊野沖大峰リッジでは、湧水中のメタン濃度が $667 \mu M$ 、 $\delta^{13}C < -70\%$ 、および C_1/C_2 比 $>10^3$ といった値が報告されている (Toki *et al.*, 2004)。熱水系と同様に、第3章で示した各指標の特徴から、メタンの起源は水素酸化型の微生物由来メタンであると考えられる。ここでは、このメタンがどこで付加されたのかについて議論を深める。

Toki *et al.* (2004) では、湧水中の塩化物イオン濃度、水の酸素・水素同位体比の負の異常から、西南日本沿岸の地下水が湧水の起源であると言及している。この説と MMR モデルを単純に結合すると、冷湧水域から水平方向に約100 km 離れた地点がこの冷湧水系の流入域となっており、流入域である沿岸域 (陸域) の堆積層 (土壌) 中での水素酸化型メタン生成代謝が、湧出するメタンの起源となっていることになる (Fig. 6D)。しかしこの説では、冷湧水系の水循環が100 km と大きく、その駆動力 (driving force) をどのように獲得するかという疑問が残る。

一方、観測された塩化物イオン濃度および水の同位体比の負の異常は、断層帯での地震発生により瞬間的に沸騰した流体が二相分離を起こし、気相側が塩化物イオンに乏しく、水の同位体のいずれも負の値を示すこと (Hirono *et al.*, 2007) でも説明できる。また、

断層活動に伴う岩石破碎で生じた水素ガスと、それを利用した水素酸化型メタン生成代謝が起こっているとすると、メタンの起源についても同時に説明できる。さらに、地震時の瞬間沸騰によって密度の極めて軽い流体が断層に沿って上昇し、それが冷湧水系にとっての駆動力 (driving force) となりうるならば、断層活動を海底下深部における広義の「Recharge Zone (供給源)」と捉えた MMR モデルで、これらの事象を矛盾無く包括的に説明することができる (Fig. 6E)。

5.2 日本海海鷹海丘海底湧水域

日本海佐渡沖海鷹海丘では、堆積物中のメタン濃度が 22 mM, $\delta^{13}\text{C} \cong -40\%$ および C_1/C_2 比 ($10^2 \sim 10^5$) といった値が報告されている (角皆ほか, 2005; 松本ほか, 2009)。これらの値は、海底面および海水中を浮上するガスハイドレートと一致したほか、周辺に位置する油田およびガス田の値と一致する。これらの事実から、海鷹海丘のメタンは、海底表層で生成される微生物起源メタンと長距離移動により分別した熱分解起源メタンであると考えられている (松本ほか, 2009)。ここでは、微生物起源のメタンがいつ・どこで付加されたのかを再検討する。

海鷹海丘の間隙水および新潟周辺の油田かん水中のヨウ素年代から、ヨウ素が日本海形成初期の有機物由来であることが示されている (Tomaru *et al.*, 2007; Tomaru *et al.*, 2009)。また、新潟周辺に分布している油田のメタンについては、熱分解起源と微生物起源の混合と言われている (Igari, 1999)。このことから新潟周辺では、地下深部に日本海形成初期の有機物の熱分解性メタンが分布し、陸上表層で生成した微生物起源のメタンと混合して、海洋ではハイドレート、陸上では油田として観測されていると考えることができる。これらのメタンを混合する媒体としては、地下水が陸上表層から地下深部を介して、海底および陸上それぞれでメタンの豊富な流体として噴出しているというモデル (Fig. 6D) で説明できる。このことは、海鷹海丘における間隙水の塩化物イオンおよび水の酸素・水素同位体比に地下水起源の影響が見受けられること (Hiruta *et al.*, 2009) にも矛盾していない。

5.3 富山湾地下水海底湧出域

富山湾の黒部川および片貝川の扇状地では地下水が沿岸で湧き出していることが知られている (藤井・那須, 1988)。湧水中のメタンの濃度は、1.0~2.3 nM であり、炭素同位体比は $\delta^{13}\text{C} = -66\% \sim -39\%$ であると報告されている (亀山ほか, 2005)。この場合、

メタン濃度が湧出域周辺の海水よりも低いことから、湧出機構におけるメタンの吸収過程が示唆されている。実際、地下水を分析した結果、大気平衡に至った地下水中のメタンが、移動過程において生成付加したり、酸化分解をして、海底からの湧出に至っていることが明らかとなっている (亀山ほか, 2005)。

本研究例では、湧水を採取しただけではなく、地殻内流体が地下水である利点から経路の途中を手に入れられるところに、MMR モデルのさらなる普遍性への展望を見出すことができる。海底下においても、経路の途中を採取することが流体環境の条件決めに大きな情報を与えてくれると考えられる。

6. ま と め

本稿では、海底下地殻内流体系におけるメタンの起源について述べてきた。しかし本稿の目的は、メタンの起源を知ることとさることながら、海底下地殻内環境についての理解を深めることにある。

海底下研究の進展においてもっとも大事なことは、想定される時空間的な広がりの中で固体地球から生命活動までを統合・俯瞰したモデルを構築することであろう。あるいは妄想と呼ばれかねないモデルでも、その後の研究により妥当性と適合範囲、あるいはその例外について検証し、柔軟に改訂を重ねることで、より確からしく海底下像を描き出すことができる。本邦は、領海内資源発掘や地震防災といった観点から、海底下現象に国民的な関心が寄せられている。またこの関心を背景に、「しんかい6500」や「ちきゅう」を初めとする世界有数の海底 (下) 調査ハードが配備されており、どのようなモデルが提案されようとも、それを検証できるだけの研究環境が備わっている。今後、革新的な海底下環境に関するモデルが構築され、保有する調査ハードを十二分に活用する機会が創出されることを願うものであり、本稿がその踏み台となれば幸甚である。

謝 辞

本論文の執筆機会を与えてくださった海洋研究開発機構の高野淑識博士と2名の匿名査読者に感謝いたします。本総説の執筆においては、科学研究費補助金新学術領域「海底下の大河」の支援を賜りました。

参 考 文 献

Allen, D. E. and Seyfried, W. E. (2003) Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal sys-

- tems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400 °C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 1531–1542.
- Belay, N. and Daniels, L. (1988) Ethane production by *Methanosarcina Barkeri* during growth in ethanol supplemented medium. *Antonie Van Leeuwenhoek Journal of Microbiology*, **54**, 113–125.
- Berner, U., Faber, E., Scheeder, G. and Panten, D. (1995) Primary cracking of algal and landplant kerogens: Kinetic models of isotope variations in methane, ethane and propane. *Chemical Geology*, **126**, 233–245.
- Blair, N. E. and Carter, W. D. (1992) The carbon isotope biogeochemistry of acetate from a methanogenic marine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1247–1258.
- Blank, J. G., Delaney, J. R. and Desmarais, D. J. (1993) The concentration and isotopic composition of carbon in basaltic glasses from the Juan-de-Fuca Ridge, Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 875–887.
- Burke, R. A. (1993) Possible Influence of Hydrogen Concentration on Microbial Methane Stable Hydrogen Isotopic Composition. *Chemosphere*, **26**, 55–67.
- Butterfield, D. A., Seyfried jr, W. E. and Lilley, M. D. (2003) Composition and evolution of hydrothermal fluids. In: *Energy and mass transfer in marine hydrothermal systems* (Halbach, P. E., Tunnicliffe, V. and Hein, J. R., eds), 124–161, Dahlem university press.
- Campbell, B. J., Li, C., Sessions, A. L. and Valentine, D. L. (2009) Hydrogen isotopic fractionation in lipid biosynthesis by H_2 -consuming *Desulfobacterium autotrophicum*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 2744–2757.
- Chan, O. C., Claus, P., Casper, P., Ulrich, A., Lueders, T. and Conrad, R. (2005) Vertical distribution of structure and function of the methanogenic archaeal community in Lake Dagow sediment. *Environmental Microbiology*, **7**, 1139–1149.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P. and Holm, N. (2002) Geochemistry of high H_2 and CH_4 vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology*, **191**, 345–359.
- Clayton, C. (1991) Carbon isotope fractionation during natural-gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology*, **8**, 232–240.
- Conrad, R., Claus, P. and Casper, P. (2009) Characterization of stable isotope fractionation during methane production in the sediment of a eutrophic lake, Lake Dagow, Germany. *Limnology and Oceanography*, **54**, 457–471.
- Corliss, J. B., Dymond, J., Gordon, L. I., Edmond, J. M., Herzen, R. P. V., Ballard, R. D., Green, K., Williams, D., Bainbridge, A., Crane, K. and Vanandel, T. H. (1979) Submarine Thermal Springs on the Galapagos Rift. *Science*, **203**, 1073–1083.
- Craig, H. (1953) The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **3**, 53–92.
- Cruse, A. M. and Seewald, J. S. (2006) Geochemistry of low-molecular weight hydrocarbons in hydrothermal fluids from Middle Valley, northern Juan de Fuca Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 2073–2092.
- Daniels, L., Fulton, G., Spencer, R. W. and Ormejohnson, W. H. (1980) Origin of Hydrogen in Methane Produced by *Methanobacterium Thermoautotrophicum*. *Journal of Bacteriology*, **141**, 694–698.
- desMarais, D. J., Donchin, J. H., Nehring, N. L. and Truesdell, A. H. (1981) Molecular carbon isotopic evidence for the origin of geothermal hydrocarbons. *Nature*, **292**, 826–828.
- Duan, Z. H. and Mao, S. D. (2006) A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 3369–3386.
- Harrison, W. E., Hesse, R. and Gieskes, J. M. (1982) Relationship between sedimentary facies and interstitial water chemistry of slope, trench, and Cocos Plate sites from the Middle America Trench transect, active margins off Guatemala, Deep Sea Drilling Project Leg 67. *Initial reports of the deep sea drilling project*, **67**, Washington (U.S. Govt. Printing Office), 603–613.
- 藤井昭二・那須紀幸 (1988) 海底林. 東京大学出版会, 163 p.
- Hesse, R. and Harrison, W. E. (1981) Gas hydrates (clathrates) causing pore-water freshening and oxygen isotope fractionation in deep-water sedimentary sections of terrigenous continental margins. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **55**, 453–462.
- Hinrichs, K. U., Hayes, J. M., Bach, W., Spivack, A. J., Hmelo, L. R., Holm, N. G., Johnson, C. G. and Sylva, S. P. (2006) Biological formation of ethane and propane in the deep marine subsurface. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **103**, 14684–14689.
- Hirono, T., Tsunogai, U., Maegawa, K., Toki, T., Tanimizu, M., Soh, W., Lin, W., Yeh, E., Song, S. and Wang, C. Y. (2007) Chemical and isotopic characteristics of interstitial fluids within the Taiwan Chelungpu fault. *Geochimical Journal*, **41**, 97–102.
- Hiruta, A., Snyder, G. T., Tomaru, H. and Matsumoto, R. (2009) Geochemical constraints for the formation and dissociation of gas hydrate in an area of high methane flux, eastern margin of the Japan Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, **279**, 326–339.
- Horibe, Y. and Craig, H. (1995) D/H fractionation in the system methane-hydrogen-water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 5209–5217.
- Horita, J. and Berndt, M. E. (1999) Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science*, **285**, 1055–1057.
- Horita, J. (2001) Carbon isotope exchange in the system CO_2 -

- CH₄ at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 1907–1919.
- Igari, S. (1999) Carbon isotopic ratios of methane, ethane and propane in natural gases from Niigata and Akita in Japan: Factors affecting the parameters. *Geochemical Journal*, **33**, 127–132.
- Igari, S. (2001) Organic geochemical study of natural gases from major gas fields in Japan. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, **52**, 445–469.
- Ijiri, A., Tsunogai, U., Gamo, T., Nakagawa, F., Sakamoto, T. and Saito, S. (2009) Enrichment of adsorbed methane in authigenic carbonate concretions of the Japan Trench. *Geo-Marine Letters*, **29**, 301–308.
- Ishibashi, J., Sano, Y., Wakita, H., Gamo, T., Tsutsumi, M. and Sakai, H. (1995) Helium and carbon geochemistry of hydrothermal fluids from the Mid-Okinawa trough Back-Arc Basin, southwest of Japan. *Chemical Geology*, **123**, 1–15.
- Jackson, B. E. and McInerney, M. J. (2002) Anaerobic microbial metabolism can proceed close to thermodynamic limits. *Nature*, **415**, 454–456.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H. and Helgeson, H. C. (1992) SUPCRT 92 - a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 Bar to 5000 Bar and 0°C to 1000°C. *Computers & Geosciences*, **18**, 899–947.
- Kameda, J., Saruwatari, K. and Tanaka, H. (2003) H₂ generation in wet grinding of granite and single-crystal powders and implications for H₂ concentration on active faults. *Geophysical Research Letters*, **30**, 2063, doi: 10.1029/2003GL018252.
- 亀山宗彦・角皆潤・蒲生俊敬・張 勁・鈴木麻衣・小山裕樹 (2005) 溶存メタンを指標に用いた富山湾海底湧出地下水の地球化学的研究. *地球化学*, **39**, 131–140.
- Kanamori, H. (1977) Energy-Release in great earthquakes. *Journal of Geophysical Research*, **82**, 2981–2987.
- Kawagucci, S., Okamura, K., Kiyota, K., Tsunogai, U., Sano, Y., Tamaki, K. and Gamo, T. (2008) Methane, manganese, and helium-3 in newly discovered hydrothermal plumes over the Central Indian Ridge, 18°–20°S. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **9**, Q10002.
- Kawagucci, S., Toki, T., Ishibashi, J., Takai, K., Ito, M., Oomori, T. and Gamo, T. (2010a) Isotopic variation of molecular hydrogen in 20°–375°C hydrothermal fluids as detected by a new analytical method. *Journal of Geophysical Research*, **115**, G 03021.
- Kawagucci, S., Shirai, K., Lan, T. F., Takahata, N., Tsunogai, U., Sano, Y. and Gamo, T. (2010b) Gas geochemical characteristics of hydrothermal plumes at the HAKUREI and JADE vent sites, the Izena Cauldron, Okinawa Trough. *Geochemical Journal*, **44**, 507–518.
- Kawagucci, S., Chiba, H., Ishibashi, J., Yamanaka, T., Toki, T., Muramatsu, Y., Ueno, Y., Makabe, A., Inoue, K., Yoshida, N., Nakagawa, S., Nunoura, T., Takai, K., Takahata, N., Sano, Y., Narita, T., Teranishi, G., Obata, H. and Gamo, T. (2010c) Hydrothermal fluid geochemistry at the Iheya North field in the mid-Okinawa Trough: Implication for origin of methane in subseafloor fluid circulation systems. *Geochemical Journal*.
- Kita, I., Matsuo, S. and Wakita, H. (1982) H₂ generation by reaction between H₂O and crushed Rock - an experimental-study on H₂ degassing from the active fault zone. *Journal of Geophysical Research*, **87**, 789–795.
- Konno, U., Tsunogai, U., Nakagawa, F., Nakaseama, M., Ishibashi, J. I., Nunoura, T. and Nakamura, K. I. (2006) Liquid CO₂ venting on the seafloor: Yonaguni knoll IV hydrothermal system, Okinawa Trough. *Geophysical Research Letters*, **33**, L16607, doi: 10.1029/2006gl026115.
- Kotsyurbenko, O. R., Glagolev, M. V., Nozhevnikova, A. N. and Conrad, R. (2001) Competition between homoacetogenic bacteria and methanogenic archaea for hydrogen at low temperature. *FEMS Microbiology Ecology*, **38**, 153–159.
- Krzycki, J. A., Kenealy, W. R., Deniro, M. J. and Zeikus, J. G. (1987) Stable carbon isotope fractionation by *Methanosarcina-Barkeri* during methanogenesis from acetate, methanol, or carbon Dioxide-Hydrogen. *Applied and Environmental Microbiology*, **53**, 2597–2599.
- Kvenvolden, K. A. (1988) Methane hydrate - a Major Reservoir of carbon in the shallow geosphere. *Chemical Geology*, **71**, 41–51.
- Lilley, M. D., Butterfield, D. A., Olson, E. J., Lupton, J. E., Macko, S. A. and McDuff, R. E. (1993) Anomalous CH₄ and NH₄⁺ concentrations at an unsedimented Mid-Ocean-Ridge hydrothermal system. *Nature*, **364**, 45–47.
- Lilley, M. D., Butterfield, D. A., Lupton, J. E. and Olson, E. J. (2003) Magmatic events can produce rapid changes in hydrothermal vent chemistry. *Nature*, **422**, 878–881.
- Lipp, J. S., Morono, Y., Inagaki, F. and Hinrichs, K. U. (2008) Significant contribution of Archaea to extant biomass in marine subsurface sediments. *Nature*, **454**, 991–994.
- Manheim, F. T. (1967) Evidence for submarine discharge of water on the Atlantic continental slope of the southern United States, and suggestions for further research. *Transactions of the New York Academy of Sciences*, **29**, 839–853.
- 松本良・奥田義久・蛭田明宏・戸丸仁・竹内瑛一・山王梨紗・鈴木麻希・土永和博・石田泰士・石崎理・竹内里香・小松原純子・Freire, A. F.・町山栄章・青山千春・上嶋正人・引松峰男・Synder, G.・沼波秀樹・佐藤幹夫・的場保望・中川洋・角和善隆・萩原成騎・柳川勝則・砂村倫成・後藤忠則・廬海龍・小林武志 (2009) 日本海東縁. 上越海盆の高メタンフラックス域におけるメタンハイドレートの成長と崩壊. *地学雑誌*, **118**, 43–71.
- Matsuzaki, H., Muramatsu, Y., Kato, K., Yasumoto, M. and Nakano, C. (2007) Development of ¹²⁹I-AMS system at

- MALT and measurements of ^{129}I concentrations in several Japanese soils. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **259**, 721–726.
- 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.
- McCollom, T. M. (2008) Observation, experimental, and theoretical constraints on carbon cycling in Mid-Ocean Ridge hydrothermal systems. Magma to Microbe: Modeling hydrothermal processes at ocean spreading centers (Lowell, R. P., Seewald, J. S., Metaxas, A. and Perfit, M. R., eds), 193–213, American Geophysical Union.
- McCollom, T. M., Lollar, B. S., Lacrampe-Couloume, G. and Seewald, J. S. (2010) The influence of carbon source on abiotic organic synthesis and carbon isotope fractionation under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 2717–2740.
- Muramatsu, Y., Doi, T., Tomaru, H., Fehn, U., Takeuchi, R. and Matsumoto, R. (2007) Halogen concentrations in pore waters and sediments of the Nankai Trough, Japan: Implications for the origin of gas hydrates. *Applied Geochemistry*, **22**, 534–556.
- Oremland, R. S. and Desmarais, D. J. (1983) Distribution, abundance and carbon isotopic composition of gaseous hydrocarbons in Big-Soda Lake, Nevada - an Alkaline, Meromictic Lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 2107–2114.
- Parkes, R. J., Cragg, B. A., Bale, S. J., Getliff, J. M., Goodman, K., Rochelle, P. A., Fry, J. C., Weightman, A. J. and Harvey, S. M. (1994) Deep bacterial biosphere in Pacific-Ocean sediments. *Nature*, **371**, 410–413.
- Parkes, R. J., Wellsbury, P., Mather, I. D., Cobb, S. J., Cragg, B. A., Hornibrook, E. R. C. and Horsfield, B. (2007) Temperature activation of organic matter and minerals during burial has the potential to sustain the deep biosphere over geological timescales. *Organic Geochemistry*, **38**, 845–852.
- Pearson, A., Seewald, J. S. and Eglinton, T. I. (2005) Bacterial incorporation of relict carbon in the hydrothermal environment of Guaymas Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 5477–5486.
- Penning, H., Plugge, C. M., Galand, P. E. and Conrad, R. (2005) Variation of carbon isotope fractionation in hydrogenotrophic methanogenic microbial cultures and environmental samples at different energy status. *Global Change Biology*, **11**, 2103–2113.
- Perry, E. A. and Hower, J. D. (1972) Late stage dehydration in deeply buried politic sediments. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, **58**, 2013–2021.
- Powers, M. C. (1967) Fluid-release mechanisms in compacting marine mud rocks and their importance in oil expulsion along Oregon/Washington margin. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **98**, 147–156.
- Prinzhofer, A. and Pernaton, E. (1997) Isotopically light methane in natural gas: bacterial imprint or diffusive fractionation? *Chemical Geology*, **142**, 193–200.
- Proskurowski, 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.
- Proskurowski, G., Lilley, M. D. and Olson, E. J. (2008) Stable isotopic evidence in support of active microbial methane cycling in low-temperature diffuse flow vents at 9 degrees 50'N East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 2005–2023.
- Quigley, T. M. and Mackenzie, A. S. (1988) The temperatures of oil and Gas-Formation in the Sub-Surface. *Nature*, **333**, 549–552.
- Richet, P., Bottinga, Y. and Javoy, M. (1977) Review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulfur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **5**, 65–110.
- Sackett, W. M. (1978) Carbon and hydrogen isotope effects during Thermo-Catalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 571–580.
- Sakai, H., Gamo, T., Kim, E. S., Tsutsumi, M., Tanaka, T., Ishibashi, J., Wakita, H., Yamano, M. and Oomori, T. (1990) Venting of Carbon-Dioxide rich fluid and hydrate formation in Mid-Okinawa trough backarc basin. *Science*, **248**, 1093–1096.
- Sakata, S., Sano, Y., Maekawa, T. and Igari, S. I. (1997) Hydrogen and carbon isotopic composition of methane as evidence for biogenic origin of natural gases from the Green Tuff basin, Japan. *Organic Geochemistry*, **26**, 399–407.
- Schoell, M. (1980) The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 649–661.
- Seewald, J. S., Seyfried, W. E. and Shanks, W. C. (1994) Variations in the chemical and Stable-Isotope composition of carbon and sulfur species during Organic-Rich sediment alteration - an experimental and Theoretical-Study of hydrothermal activity at guaymas basin, gulf of california. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 5065–5082.
- Sugimoto, A. and Wada, E. (1995) Hydrogen isotopic composition of bacterial methane - CO_2/H_2 reduction and acetate fermentation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 1329–1337.
- Sugisaki, R., Ido, M., Takeda, H., Isobe, Y., Hayashi, Y., Nakamura, N., Satake, H. and Mizutani, Y. (1983) Origin of hydrogen and carbon-dioxide in fault gases and its re-

- lation to fault activity. *Journal of Geology*, **91**, 239–258.
- Summons, R. E., Franzmann, P. D. and Nichols, P. D. (1998) Carbon isotopic fractionation associated with methylo-trophic methanogenesis. *Organic Geochemistry*, **28**, 465–475.
- Suzuki, T., Aramaki, T., Kitamura, T. and Togawa, O. (2004) Performance of the new iodine-129 beamline at JAERI-AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **223–224**, 87–91.
- Takai, K., Nakamura, K., Toki, T., Tsunogai, U., Miyazaki, M., Miyazaki, J., Hirayama, H., Nakagawa, S., Nunoura, T. and Horikoshi, K. (2008a) Cell proliferation at 122 °C and isotopically heavy CH₄ production by a hyperthermo-philic methanogen under high-pressure cultivation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **105**, 10949–10954.
- Takai, K., Nunoura, T., Ishibashi, J. I., Lupton, J., Suzuki, R., Hamasaki, H., Ueno, Y., Kawagucci, S., Gamo, T., Suzuki, Y., Hirayama, H. and Horikoshi, K. (2008b) Variability in the microbial communities and hydrothermal fluid chemistry at the newly discovered Mariner hydro-thermal field, southern Lau Basin. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, **113**, G02031, doi : 02010.01029/02007 jg000636.
- Teske, A., Hinrichs, K. U., Edgcomb, V., Gomez, A. D., Kysela, D., Sylva, S. P., Sogin, M. L. and Jannasch, H. W. (2002) Microbial diversity of hydrothermal sediments in the Guaymas Basin: Evidence for anaerobic metha-notrophic communities. *Applied and Environmental Mi-crobiology*, **68**, 1994–2007.
- Toki, T., Tsunogai, U., Gamo, T., Kuramoto, S. and Ashi, J. (2004) Detection of low-chloride fluids beneath a cold seep field on the Nankai accretionary wedge off Kumano, south of Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, **228**, 37–47.
- Toki, T., Tsunogai, U., Ishibashi, J., Utsumi, M. and Gamo, T. (2008) Methane enrichment in low-temperature hydro-thermal fluids from the Suiyo Seamount in the Izu-Bonin Arc of the western Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, **113**, B08s13, doi: 10.1029/2007 jb 005476.
- Tomaru, H., Lu, Z., Snyder, G., Fehn, U., Hiruta, A. and Matsumoto, R. (2007) Origin and age of pore waters in an actively venting gas hydrate field near Sado Island, Ja-pan Sea: Interpretation of halogen and ¹²⁹I distributions. *Chemical Geology*, **236**, 350–366.
- Tomaru, H., Lu, Z., Fehn, U. and Muramatsu, Y. (2009) Ori-gin of hydrocarbons in the Green Tuff region of Japan: ¹²⁹I results from oil field brines and hot springs in the Akita and Niigata Basins. *Chemical Geology*, **264**, 221–231.
- 戸丸仁・南尚嗣・庄子仁・蛭田明宏・松本良・陸尊礼・Fehn, U.・Jin, Y.・Obzhiro, A. (2009) オホーツク海および日本海に胚胎する表層型ガスハイドレート鉱床における間隙水
のハロゲンと放射性ヨウ素同位体 (I-129) の地球化学.
地学雑誌, **118**, 111–127.
- Tsunogai, U., Ishibashi, J., Wakita, H., Gamo, T., Masuzawa, T., Nakatsuka, T., Nojiri, Y. and Nakamura, T. (1996) Fresh water seepage and pore water recycling on the seafloor: Sagami Trough subduction zone, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, **138**, 157–168.
- Tsunogai, U., Yoshida, N., Ishibashi, J. and Gamo, T. (2000) Carbon isotopic distribution of methane in deep-sea hy-drothermal plume, Myojin Knoll Caldera, Izu-Bonin arc: Implications for microbial methane oxidation in the oceans and applications to heat flux estimation. *Geo-chimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 2439–2452.
- 角皆潤・山崎哲生・三枝俊介・中川書子・張 勁・竹内章・蒲生俊敬 (2005) 日本海・上越沖海底で発見されたガスハイドレート塊露頭周辺海水中におけるメタンブルームの分布とメタン放出フラックス. 日本地球惑星科学連合2005年大会. 幕張メッセ国際会議場.
- Umezawa, T., Aoki, S., Nakazawa, T. and Morimoto, S. (2009) A high-precision measurement system for carbon and hy-drogen isotopic ratios of atmospheric methane and its ap-plication to air samples collected in the western pacific region. *Journal of the Meteorological Society of Japan*, **87**, 365–379.
- Valentine, D. L., Chidthaisong, A., Rice, A., Reeburgh, W. S. and Tyler, S. C. (2004) Carbon and hydrogen isotope frac-tionation by moderately thermophilic methanogens. *Geo-chimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 1571–1590.
- Valentine, D. L. (2007) Adaptations to energy stress dictate the ecology and evolution of the Archaea. *Nature Reviews Microbiology*, **5**, 316–323.
- Vignais, P. M. (2005) H/D exchange reactions and mechanis-tic aspects of the hydrogenases. *Coordination Chemistry Reviews*, **249**, 1677–1690.
- Vogel, T. M., Oremland, R. S. and Kvenvolden, K. A. (1982) Low-Temperature formation of hydrocarbon gases in San -Francisco bay sediment (California, USA). *Chemical Ge-ology*, **37**, 289–298.
- Wakita, H., Nakamura, Y., Kita, I., Fujii, N. and Notsu, K. (1980) Hydrogen release - New indicator of fault activity. *Science*, **210**, 188–190.
- Wakita, H., Sano, Y., Urabe, A. and Nakamura, Y. (1990) Ori-gin of methane-rich natural-gas in Japan - formation of gas-fields due to large-scale submarine volcanism. *Ap-pplied Geochemistry*, **5**, 263–278.
- Whiticar, M. J. (1999) Carbon and hydrogen isotope system-atics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, **161**, 291–314.
- Wiersberg, T. and Erzinger, J. (2008) Origin and spatial dis-tribution of gas at seismogenic depths of the San Andreas Fault from drill-mud gas analysis. *Applied Geochemistry*, **23**, 1675–1690.
- Yamada, K., Ozaki, Y., Nakagawa, F., Tanaka, M. and Yoshida, N. (2003) An improved method for measure-

- ment of the hydrogen isotope ratio of atmospheric methane and its application to a Japanese urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, **37**, 1975–1982.
- Yoshioka, H., Sakata, S. and Kamagata, Y. (2008) Hydrogen isotope fractionation by *Methanothermobacter thermoautotrophicus* in coculture and pure culture conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 2687–2694.
- 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°C and 500 bars: A preliminary result from on-going experiment. *Geochemical Journal*, **43**, e17–e22.
- You, C. F., Butterfield, D. A., Spivack, A. J., Gieskes, J. M., Gamo, T. and Campbell, A. J. (1994) Boron and halide systematics in submarine hydrothermal systems - Effects of Phase-Separation and sedimentary contributions. *Earth and Planetary Science Letters*, **123**, 227–238.