

黒島海丘におけるカーボネートチムニーの成因

荻原 成騎^{*1} 武内 里香^{*1} 松本 良^{*1} 町山 栄章^{*2}

2001年「しんかい2K」第1264潜航において、黒島海丘の海底に直立しているカーボネートチムニーを採取した。このチムニーについて無機有機地球化学分析を行い、その成因の解明を試みた。その結果、(1)炭酸塩チムニー中の碎屑物の主成分組成と周囲の泥の組成は一致する。(2)チムニーを構成する炭酸塩のREE組成は、海水と比べて弱いCe異常を持つ。(3)酸素同位体組成から計算した炭酸塩沈澱温度は約3-5°Cである。(4)チムニーは有機物量が少なく、バイオマーカーはアルカンが認められるのみである。以上の結果から、このチムニーは黒島海丘において採取した場所で無機的に沈澱したことが示唆された。

キーワード: しんかい2K, Ce異常, カーボネートチムニー, バイオマーカー。

The origin of carbonate chimney from Kuroshima Knoll

Shigenori OGIHARA^{*3} Lika TAKEUCHI^{*3} Ryo MATSUMOTO^{*3} Hideaki MACHIYAMA^{*4}

The carbonate chimney stood upright from sea floor was collected from Kuroshima Knoll.

Inorganic and organic geochemical analysis were performed to investigate the mechanism of chimney formation. The following conclusions were reached as a result of this study: (1) The major composition of clastic materials in carbonate chimney is consistent with the composition of the surrounding mud. (2) The Ce anomaly in carbonate chimney was smaller than that of seawater. (3) Temperature of carbonate precipitation estimated by Oxygen isotope was 3-5°C. (4) The only biomarker detected from chimney was alkanes.

These results suggest that chimney was formed by the inorganic precipitation of carbonate at the collected point.

Keywords : biomarker, carbonate chimney, Ce anomaly, Shinkai 2K,

* 1 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

* 2 海洋科学技術センター

* 3 Department of Earth & Planetary Science, The University of Tokyo

* 4 Japan Marine Science and Technology Center

1. はじめに

2001年5月8日に行われた「しんかい2K」による潜航調査 (Dive # 1264) において、海底面から直立するカーボネートチムニー (試料2K#1264R6) を発見し、そのうちの一本を採取した。海底から直立するカーボネートチムニーの地球化学的研究例は少なく、続成変質を全く被っていない試料であることから、チムニーの形成機構研究に有効な試料である。本報告では、このチムニーについて無機有機地球化学分析を行い、成因について解明を試みた。

2. 試料

Dive#1264は黒島海丘北東部のガスバブル噴出地点周辺を東西に航走しながら順次南下する側線を設け、海底目視観察および試料採集を行った。海丘東部は全般にチムニーが多く、東方に向かって分布密度が高くなり、径も太くなる傾向がある。2K#1264R6を採取した地点は、24°07.875'N, 124°11.734'E (WGS-84)、水深は663mで複数のチムニーが直立しているのが観察された (Machiyama et al., 2001)。2K#1264R6は直立しているうちの一本で、全長41cm、外径約8cm、内径約3.5cmの筒状 (マカロニ状) 構造を持ち、淡緑灰色～オリーブ色で細粒な陸源性砕屑物をドロミクライトが膠結した岩石学的特徴を示す。この試料の頂部から根元に向かって0cm, 18cm, 28cmの位置の表面を一部削り、2K#1264R6A, B, Cとした。また、チムニー内部の空隙に残された炭酸塩に膠結されていない堆積物をDとした。各試料は風乾後、めのう乳鉢を用いて粉末にし、以下の分析に用いた。

3. 分析方法

試料は粉末X線回折によって、構成する鉱物種を決定した。使用した装置は、マックスサイエンス社M03XHF粉末X線回折装置である。無機主成分分析には、蛍光X線分析 (Philip社製PW1480) を、全有機炭素/硫黄分析はCNS2000 (LECO社製) を用いた。有機炭素量は、試料を塩酸処理した残渣の分析によって求めた。また、微量成分は酢酸可溶性成分について、ICP-MS (HP社製HP4500) を用いて分析を行った。バイオマーカー分析は以下の手順で行った。粉末試料を純水に浸した後にトルエン／ヘキサン (6/4) 溶媒を加え、スターラーで攪拌しながらヘキサン洗浄した塩酸を序々に加え炭酸塩を溶解させた。この時炭酸塩から溶け出したバイオマーカーは、溶媒相へ移動する。溶媒相を分離し、窒素吹き付けによって濃縮した後に、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって分画した。本研究では、炭化水素フラクションについて、GC/MS分析を行った。使用したGC/MSはThermoQuest社製Voyagerである。

4. 結果と考察

粉末X線回折の結果、チムニーを膠結する炭酸塩鉱物はドロマイトであり、少量のカルサイトを伴う。ドロマイトおよびカルサイトの (104) 反射についてのドロマイト／カルサイト反射強度比は、A, B, およびCについて、それぞれ、23, 13, 11であり、先端から根元に向かってわずかにカルサイト量が増

加している。

Tableに無機分析の結果をまとめて示す。試料のCaOとMgOが全て炭酸塩に由来すると仮定すると、A, BおよびC中の炭酸塩含有量はそれぞれ、78.3%, 81.6%および76.7%と計算される。この値は、泥質炭酸塩岩に相当する。また、砕屑物の化学組成をSiO₂/Al₂O₃比で代表させると、A, B, CおよびDについて、3.44, 3.43, 3.33および3.38であり、泥と炭酸塩岩に含まれる砕屑物の化学組成はほぼ一致する。

Tableにはチムニーを膠結する炭酸塩の炭素酸素同位体組成を示す。炭酸塩の酸素同位体比とその炭酸塩鉱物が沈殿した温度、炭酸塩鉱物を沈殿させた水の酸素同位体、この3つの変数の間には実験的に以下のような式が導かれている (Epstein et al., 1953)。すなわち、カルサイト沈殿温度: $t = 16.5 - 4.3(\delta_c - \delta_w) + 0.14(\delta_c - \delta_w)^2$ ここで、 δ_c : カルサイトの酸素同位体比 (‰PDB), δ_w : 海水の酸素同位体比 (‰SMOW) である。また、炭酸塩がドロマイトの場合は δ_c の代わりに ($\delta_d - 4$) を用いることができる (O'Neil and Epstein, 1966)。ここで、現在の黒島海丘における冷湧水の酸素同位体比を測定すると +0 ~ +0.3 ‰ 程度であった (Tomaru et al., 2001)。炭酸塩鉱物が沈殿した時期もこの値であったと仮定し、上記の式を用いて温度を見積もると、炭酸塩が沈殿した温度は3-5 °C という値が導かれる。

Figure 1に酢酸可溶性微量成分をNASC (North American Shale Composite) で標準化したものを示す。A, B, Cは、すべて弱いCe異常を持つ。Ce異常を $[Ce]/[Ce^*]$ で表すと、A, B, Cについてそれぞれ、0.60, 0.64, 0.63となり、海水の値 (0.17; Brewer (1975) から算出) と比べ高い値を持つ。また、グラフは右上がりの重稀度に富むパターンを示し、Euより重い元素は、奇数原子番号元素が隣接する偶数原子番号元

表1 黒島炭酸塩チムニーの化学組成

Table 1 Chemical composition of carbonate chimney from Kuroshima Knoll.

	A	B	C	Mud
SiO ₂ (wt%)	17.14	16.41	18.31	43.87
TiO ₂	0.25	0.24	0.27	0.63
Al ₂ O ₃	4.98	4.79	5.50	12.98
Fe ₂ O ₃	2.23	2.53	2.35	5.84
MnO	0.03	0.03	0.03	0.06
MgO	13.64	13.45	12.67	4.46
CaO	22.89	24.59	23.07	10.96
K ₂ O	1.10	1.04	1.20	2.61
Na ₂ O	0.93	0.70	0.87	1.54
P ₂ O ₅	0.15	0.17	0.16	0.17
IG Loss	36.65	35.25	35.56	17.24
sum	99.96	99.20	99.98	100.35
Org C (wt%)	0.11	0.13	0.12	0.30
Total S	0.05	0.30	0.09	0.05
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3.44	3.43	3.33	3.38
$\delta^{13}C$ (‰)	-16.99	-16.66	-16.20	
$\delta^{18}O$	7.49	7.59	7.33	

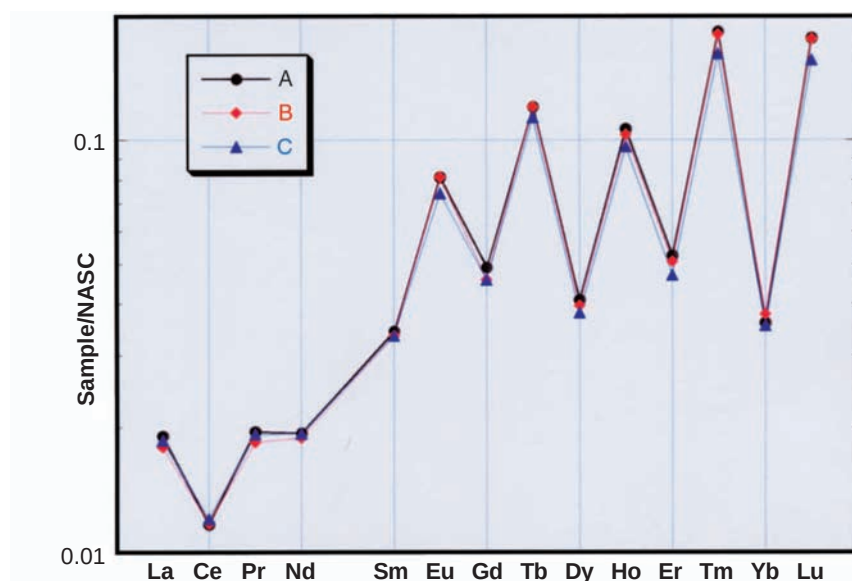


図1 NASCを基に標準化した炭酸塩の希土類元素組成。

Figure 1 NASC normalized REE composition in carbonate.

素に比べて著しく富む、このためEuより重い元素の分布は“ジグザグ”のパターンを示している。

Figure 2にA, BおよびCから抽出した有機物中の炭化水素画分の $m/z85$ のマスキロマトグラムを示す。番号を付けたピークが n -アルカンであり、 n -C18を頂点とした対称形の分布を呈している。奇数炭素数アルカンと偶数炭素数アルカンで優位性は認められない。AとCは、Bと比べ n -C14と n -C15が卓越し、 n -C14付近にハンプが認められる。また、わずかながらあるが n -C29と n -C31が相対的に多い特徴を持つ。 n -C29と n -C31は、陸上高等植物起源と考えられており(Tulloch, 1976)、陸源有機物の寄与の割合がわずかながら異なることを示している。一般的に海洋の植物プランクトン起源の n -アルカンは、 n -C15から n -C19の範囲で n -C17に頂点を持つ(Weete, 1976)、さらに、バクテリア起源の n -アルカンは n -C14から n -C20が多く、偶数奇数優位性を示さない(Volkman et al., 1980)。ABCから抽出した n -アルカンの組成は、バクテリア起源の n -アルカンと一致する。これに対して、Figure 3にAの n -C17から n -C20の領域を拡大して示す。MMA (Monomethylalkane) が n -アルカンと比べると少量ではあるが分布する。図中の番号はmethyl基の結合位置を示している。MMAは堆積物や原油中から発見された当時から、シアノバクテリアの影響が提唱された(Han et al., 1968)。現在では、MMAは培養したシアノバクテリアやシアノバクテリアマットに含まれることが報告されており、堆積物中のC17~C21の範囲のMMAは、シアノバクテリアを特徴付けるバイオマーカーとして用いられる(Shiea et al., 1990, Kenig et al., 1995)。しかしながら、本報告で分析した試料の採取深度は663mであり、シアノバクテリアやシアノバクテリアマットの生息は不可能である。これによってMMAが、シアノバクテリア以外の生物からも供給される可能性を示唆している。

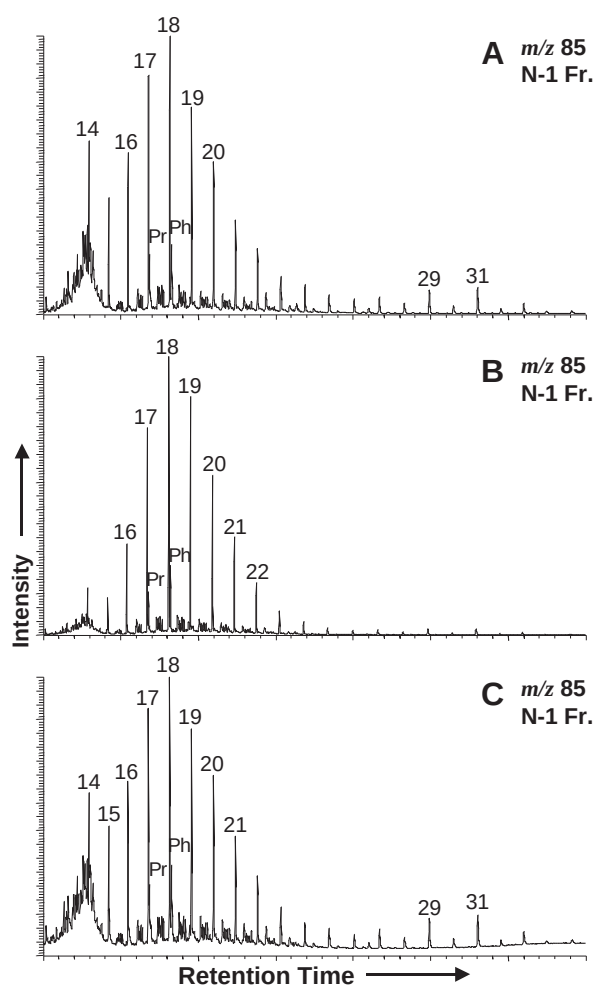


図2 N-1画分の $m/z85$ マスキロマトグラム。番号は n -アルカンの炭素数を示す。

Figure 2 $m/z85$ Mass chromatogram of N-1 fraction. Numbers refer to carbon numbers of n -alkane.

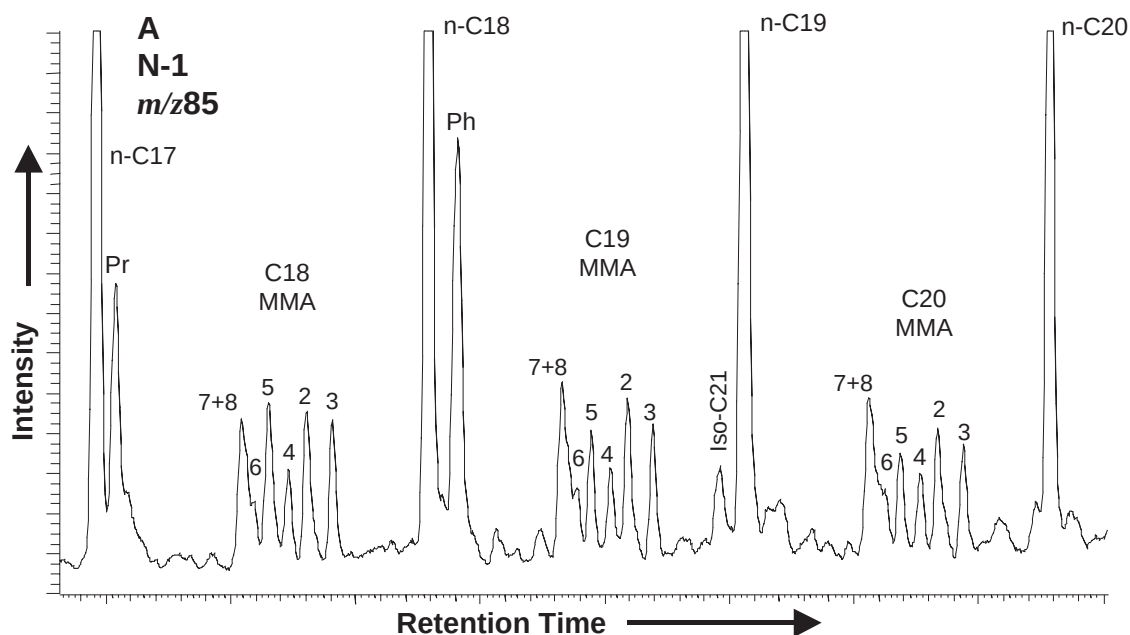


図3 試料A中のN-1画分のm/z85マスキロマトグラム。番号はメチル基の結合している炭素の番号を示す。

Figure 3 $m/z85$ Mass chromatogram of N-1 fraction in "A" of carbonate chimney. Numbers refer to the location (carbon number) of the methyl substituents of monomethylalkanes.

5. まとめ

2001年「しんかい2K」第1264潜航において、黒島海丘より採取された海底に直立しているカーボネートチムニーを採取した。このチムニーについて無機有機地球化学分析を行い、その成因の解明を試みた。その結果、チムニーを構成するカーボネートについて以下の特徴が明かになった。(1)炭酸塩チムニー中の碎屑物の主成分組成と周囲の泥の組成は一致する。(2)チムニーを構成する炭酸塩のREE組成は、海水と比べて弱いCe異常を持つ。(3)炭酸塩の酸素同位体組成から、チムニーを膠結した炭酸塩が沈澱した温度は3-5°Cという値が見積もられた。(4)チムニーは有機物量が少なく、バイオマーカーはアルカンが認められるのみである。 n -アルカンの分布は、C18を頂点とした偶数奇数優位性を示さないパターンを示す。また、相対的に少量のMMAを含むことが特徴である。

以上の結果から、チムニーは現在の場所で泥質堆積物を炭酸塩が膠結して、3-5°Cという海底面に近い温度において、海水組成に近い間隙水から沈澱したと考えられる。また、炭酸塩中には生物の活動を反映するバイオマーカーは非常に少ない。

黒島海丘では島尻層を起源として発生したメタンが海底面下でメタンハイドレートを形成している。これは温度圧力の変化で溶解し、メタンシープとなって海底に湧出する。湧出したメタンは海水起源の硫酸イオンと反応し、炭酸塩イオンが形成される。これによって堆積物中で炭酸塩の沈澱が生じると考えられる。すなわち、黒島海丘から採取された直立チムニーは完全な無機沈澱であると考えられる。

文献

- 1) Brewer, P.G., "Minor elements in seawater". in Chemical Oceanography, 1, : J.P. Riley and G. Skirrow, Eds. (Academic Press, New York, 1975), 451-489.
- 2) Epstein, S.E., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A., and Urey, H.C., "Revised carbonate-water isotopic temperature scale". GSA Bull., 64, 1315-1326, (1953).
- 3) Han, J., McCarthy, E.D., Calvin, M. and Benn, M.H., "Hydrocarbon constituents of the blue-green algae. *Nostoc muscorum*, *Anacystis nidulans*, *Phormidium luridum* and *Chlorogloea fritschii*", J. of Chemical Society. C, 2785-2791, (1968).
- 4) Kenig, F., Sinninghe Damste, J.S., de Leeuw, J.W. and Huc, A.Y., "Occurrence and origin of mono-, di- and trimethylalkanes in modern and Holocene cyanobacterial mats from Abu Dhabi, United Arab Emirates", Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 2999-3015, (1995).
- 5) Machiyama, H., Matsumoto, T., Matsumoto, R., Hattori, M., Okano, M., Iwase, R., and Tomaru, H., "Outline of Shinkai 2000 dive surveys on the Kuroshima Knoll, off Ishigaki Island. -Preliminary report of the NT01-05 Leg1 Cruise", JAMSTEC Deep Sea Res., 19, 45-60 (2001).
- 6) O'Neil, J.R., and Epstein, S., "Oxygen isotope fractionation in the system dolomite-calcite-carbon dioxide", Science, 152, 3719, 198-201. (1966).
- 7) Shiea, J., Brassell, S.C. and Ward, D.M., "Mid-chain branched mono- and dimethyl alkanes in hot spring

- cyanobacterial mats; A direct biogenic source for branched alkanes in ancient sediments?", *Org. Geochem.*, 15, 223-231, (1990).
- 8) Tomaru, H., Matsumoto, R., Machiyama, H., Iwase, R., and Takeuchi, R., "Geochemistry of Cold Seep and Interstitial Water in Kuroshima Knoll", *Jamstec J. Deep Sea Res.*, 19, 1-7, (2001).
- 9) Tulloch, A.P., "Chemistry of waxes of higher plant", in *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, Kolattukudy, P.E. ed., (Elsevier, Amsterdam, 1976), 235-287.
- 10) Volkman, J.K., Johns, R.B., Cillan, F.T., Perry, G.J. and Bavor, H.J., "Microbial lipids of an intertidal sediments - I. Fatty acids and hydrocarbons", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1133-1143, (1980).
- 11) Weete, J.D. "Algal and fungal waxes". in *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, Kolattukudy, P.E. ed., (Elsevier, Amsterdam, 1976), 349-418.

(原稿受理：平成14年8月5日)

