



Title	沖縄本島北部屋我地島沿岸における湧出ガスの起源
Author(s)	土岐, 知弘; 本田, 龍太郎; 高畑, 直人; 大嶺, 一希; 木下, 正高; 山城, 秀之; 角皆, 潤; 小松, 大祐; 佐野, 有司
Citation	地球化学, 46(4): 257-274
Issue Date	2012-12
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/37846">http://hdl.handle.net/20.500.12000/37846</a>
Rights	

## 沖縄本島北部屋我地島沿岸における 湧出ガスの起源

土岐 知 弘<sup>\*,†</sup>・本田 龍太郎<sup>\*</sup>・大嶺 一 希<sup>\*</sup>  
角 皆 潤<sup>\*\*,#</sup>・小松 大 祐<sup>\*\*,#</sup>・佐野 有 司<sup>\*\*\*</sup>  
高畑 直 人<sup>\*\*\*</sup>・木下 正 高<sup>\*\*\*\*</sup>・山城 秀 之<sup>\*\*\*\*\*</sup>

(2012年6月4日受付, 2012年10月29日受理)

### The origin of seeping gas from the coastal area of Yagaji Island in Northern Okinawa Island

Tomohiro TOKI<sup>\*,†</sup>, Ryutaro HONDA<sup>\*</sup>, Kazuki OOMINE<sup>\*</sup>, Urumu TSUNOGAI<sup>\*\*,#</sup>,  
Daisuke D. KOMATSU<sup>\*\*,#</sup>, Yuji SANO<sup>\*\*\*</sup>, Naoto TAKAHATA<sup>\*\*\*</sup>,  
Masataka KINOSHITA<sup>\*\*\*\*</sup> and Hideyuki YAMASHIRO<sup>\*\*\*\*\*</sup>

- \* Department of Chemistry, Biology and Marine Science,  
Faculty of Science, University of the Ryukyus,  
1, Senbaru, Nishihara, Okinawa 903-0213, Japan
- \*\* Earth and Planetary System Science, Faculty of Science, Hokkaido University,  
N10W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0810, Japan
- \*\*\* Marine Analytical Chemistry, Department of Chemical Oceanography,  
Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo,  
5-1-5, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-8564, Japan
- \*\*\*\* Kochi Institute for Core Sample Research,  
Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology,  
B200 Monobe, Nankoku, Kochi 783-8502, Japan
- \*\*\*\*\* Department of Bioresources and Engineering,  
Okinawa National College of Technology,  
905, Henoko, Nago, Okinawa 905-2192, Japan
- # Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University,  
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8601, Japan

Chemical and isotopic compositions of seeping gas from the coastal area of Yagaji Island were measured. The gases composed mainly of methane. The  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  of methane suggest that the origin of the methane is thermal decomposition of organic matter. The  $\delta^{13}\text{C}$  of methane and  $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$  ratio in the gases suggest long distance migration from the sources. The

\* 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一番地

\*\* 北海道大学大学院理学研究院自然史科学部門  
地球惑星システム科学分野  
〒060-0810 北海道札幌市北区北10条西8丁目

\*\*\* 東京大学大気海洋研究所海洋化学部門大気海洋分析化学分野  
〒277-8564 千葉県柏市柏の葉5-1-5

\*\*\*\* 海洋研究開発機構高知コア研究所  
〒783-8502 高知県南国市物部乙200

\*\*\*\*\* 沖縄工業高等専門学校生物資源工学科  
〒905-2192 沖縄県名護市辺野古905

† 連絡先, toki@sci.u-ryukyu.ac.jp

# 名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻大気水圏科学系  
〒464-8601 愛知県名古屋市千種区不老町

$^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios in the Yagaji gases suggest thermal decomposition of organic matter occurs in deeply - buried sediments. The Yagaji gases would be generated from marine organic matter in the Motobu group around 4 km below the ground.

**Key words:** Seeping gas, Yagaji Island, Methane, Origin, Carbon isotope, Hydrogen isotope, Helium isotope, Potential source

## 1. イントロダクション

メタンは天然ガスの主成分であるが、大気中には ppm オーダーでしか含まれない微量成分の一つである。しかし、地殻内部に分布している流体中など還元的环境には存在するメタンが、酸化的大気中に放出されると、光化学反応に関わるだけでなく赤外線吸収し、水蒸気、二酸化炭素について三番目に強力な温暖化ガスとして働くことが知られている (Lelieveld *et al.*, 1993)。したがって、地球全体のメタンの収支を知ることは、将来の気候変動を知る上で重要である (Chappelaz *et al.*, 1993)。大気中のメタン濃度は150年前の2倍に増えており、地球上の気候変動に影響を与えていると考えられている (Lashof and Ahuja, 1990)。地球全体の収支を考えるために、一つ一つの生成・消滅プロセスの定量化が必要であるが、地殻から湧出するガスについては地下深部に起源を持つガスの寄与などもあり、いまだに新しいモデルが示されるなど不確定な部分が残されている (e.g., Mazzini *et al.*, 2012)。さらに、掘削技術の進歩に伴い、より深くまで掘削することができるようになってきたことから、地下深部の情報が明らかになってきている (e.g., 加藤ほか, 2012)。これまでのところ、地殻から放出されるメタンは、大気中のメタンの供給源としては、非常に小さな寄与率しかないと考えられてきた (Lelieveld *et al.*, 1998; Prather and Ehhalt, 2001)。実際に、IPCC の二次や三次の報告書も、地殻から湧出するガスのメタンの供給源はガスハイドレートだけしか考慮されていない (Schimel *et al.*, 1996; Prather and Ehhalt, 2001)。しかし、2001年以降の研究では、陸上における地殻からの湧出ガスの莫大な放出量に関する証拠が示されてきている (see references in Etiope, 2009)。こういった知見は、地殻から湧出するガスが一つのメタンの供給源であると IPCC に認識させ始めている (Denman *et al.*, 2007)。

基本的には、地殻から湧出するガス中のメタンの供給源は二つのタイプに分けられる。地熱帯及び火山帯において生成されるメタンと、堆積盆において生成さ

れる炭化水素の二つである。前者は、無機物あるいは有機物の熱的な分解で作られる。主に、高温の水蒸気や二酸化炭素が主成分のガスに含まれており、メタンの濃度レンジとしては数 ppm~数%程度である。一方、後者の堆積盆におけるメタンは、比較的低温のガスで、メタンが80~99%程度含まれている。このメタンの生成過程は、微生物によるメタン生成と、熱分解によるメタン生成である。微生物起源のメタンは、堆積物中の有機物を微生物が分解して生成する。熱分解起源のメタンは、堆積盆の深部で起きている石油生成過程の一環として、複雑な有機物が熱的に分解されて高級炭化水素と共に生成する。これらの二つの過程によって生成されたメタンは、メタンの炭素及び水素同位体比、あるいは他的高级炭化水素に対する存在比によって区別できるとされている (Whiticar, 1999; Whiticar, 2000)。

いずれの場合も、メタンは現世から古生代までの周囲の地質環境と関係がある。生成されたメタンは、圧力や密度差に応じて長距離移動を経て、活断層や浸透率の高い割れ目などを通して、大気中に放出される。大気への放出は、大規模な現象で言えばガスが堆積物ごと噴き出している泥火山、小規模にはガスだけが地殻からしみ出しているガス湧出として起きている。堆積盆からのメタンの湧出は、陸上だけでなく海底においても起きている。その放出量は地熱帯及び火山帯からの放出量よりも10倍程度多いと考えられている (Etiope and Milkov, 2004)。海底からの湧出と違って、陸上の地球全体の放出量の見積もりは、2001年以来数百個のフラックス計測に基づいて行われている (Etiope *et al.*, 2007)。陸上と海洋のすべての地球全体における地殻からのメタンの放出量は年間40~60 Tg と見積もられており、湿地帯に次いで二番目に大きなメタンの供給源である (Kvenvolden and Rogers, 2005; Etiope and Klusman, 2010)。この値は、年間580 Tg と考えられている全メタンソースの約9%に相当する (Denman *et al.*, 2007)。

琉球諸島周辺にも、メタンを主体とするガスの湧出が、いくつかの場所で見つかっており、地球規模の間

題では地球温暖化ガスの収支を把握するために、その分布を調べることは重要である。沖縄本島北部に位置する屋我地島の沿岸に湧出しているガスについて、山城ほか (2006) が湧出孔の分布と化学組成 (メタン 58.8%) を報告している (Table 1; 山城ほか, 2006)。湧出孔は、屋我地島の東側数百 m 沖合に位置するウフ島と呼ばれる小島の東側数10 m 内に49カ所見つかっており、一方、周辺の12個の小島にはまったく見られていない (山城ほか, 2006)。その湧出量についても測定されており、毎分23.5~60.0 cm<sup>3</sup>、平均30.7 cm<sup>3</sup>/分という値が示されている (Table 1; 山城ほか, 2006)。これは、一日当たり0.04 m<sup>3</sup>しかないが、49カ所の噴出孔の合計となると、2.17 m<sup>3</sup>/日に上る。山城ほか (2006) は、このガスの起源について、周囲に著しく多数生息する鳩の糞が発酵して生成した可能性を指摘している (山城ほか, 2006)。実際に、山城・山岸 (2006) は生息している鳩の活動を観察し、800~1,000羽の鳩がウフ島に棲息していることを明らかにしている (山城・山岸, 2006)。山城 (2006) では、噴出孔の周囲に形成されたバクテリアマットの16 SrDNA 解析も行い、硫黄酸化菌であることも明らかにしている (山城, 2006)。ただし、鳩の糞がガスの起源であることについては推論の域を出ていない (山城ほか, 2006)。

本研究では、屋我地島沿岸において地殻から湧出しているガスを採取して、その化学組成及び同位体組成を測定し、生成過程について明らかにした。さらに、それらのガスの供給源となり得る有機物 (根源岩) について推定した。

## 2. 地質学的背景

琉球諸島は、日本の南に位置する長さ約600 km の160島からなる列島である (Fig. 1a)。このうち、北は沖縄本島を含む沖縄諸島、中部に宮古諸島、南部は石垣島や西表島が属する八重山諸島といった島々からなる (Fig. 1b)。これらの島々は、東シナ海と琉球海溝に挟まれた海域に、凸面を太平洋側に向けて弧を描いて連なっている。弧は、北部で太平洋側に非火山性の島弧が、大陸側に火山性の島弧が位置する二重弧になっているが、南部では非火山性の島弧だけが海上に見られている (小西健二, 1965)。火山性の島弧は、北方へはトカラ列島 (小宝島, 薩摩硫黄島など) を経て、桜島, 霧島, 阿蘇山へと連なる。南方へは中新世及び鮮新世に火山活動のあった粟国島及び久米島まで

火山島が見られるが、それより南では海上には火山島としては見当たらない。ただし、その延長と考えられる場所に、深海底で活動している海底熱水が複数個見つかっている (渡辺, 1999; 松本ほか, 2001; 藤倉ほか, 2001)。

屋我地島が位置する本部半島周辺は、本部半島と辺戸岬だけに見られる本部層群を基盤としている。本部層群は、石灰岩からなる本部層 (ペルム紀), 安山岩と泥質石灰岩からなる今帰仁層 (三畳紀), 石灰岩, チャート及び緑色岩からなる与那嶺層 (三畳紀~白亜紀) 及び砂岩と黒色千枚岩ならなる湧川層 (年代不詳) が不整合に累重している。これら本部層群は、異地性岩体を含む白亜紀前期に形成された再堆積物 (オリストストローム) である可能性が指摘されている (藤田, 1980)。一方、高見ほか (1999) は、白亜紀前期の付加体であると解釈し、本州の秩父帯南縁の三宝山ユニットに対比させている (高見ほか, 1999)。また、本部半島中央部に位置する八重岳の東側斜面付近には、与那嶺層と本部層の境界に沿って安山岩の貫入も見られ、中新世 (15 Ma) に貫入したものであろうと考えられている (大四ほか, 1986)。本部半島に分布する地層として本部層群よりも新しいものとしては、更新世の仲尾次砂層 (1.21~1.65 Ma), サンゴ礁複合体堆積物からなる古宇利島層 (1.65~0.85 Ma), サンゴ石灰岩と碎屑性石灰岩である新期石灰岩層からなる琉球層群が不整合で覆っている (山本ほか, 2005)。これらとは独立して、植物遺骸を含む砂質シルト層をはさむ河川成の呉我礫層 (鮮新世後期~更新世前期) が覆っている場所が本部半島の東側にある (山本ほか, 2003)。最上位層としては、完新世の海岸・河川成の堆積物が不整合でこれらを覆っている (山本ほか, 2005)。

## 3. サンプルング

試料採取地点を Fig. 1c に示す。沖縄本島北部に位置する屋我地島沿岸の海底 (水深: 2 m) から噴出している気泡を水中置換法によって、二口のホウケイ酸ガラス容器に三本採取した。

## 4. 分析方法

### 4.1 無機ガス組成

無機ガス組成 (ヘリウム, 水素, 酸素, 窒素, 二酸化炭素) の分析には、検出器に TCD を備えたガスクロマトグラフ (島津製作所製 GC-8 AIT) を用いた。

Table 1 Chemical and isotopic compositions of natural gases in Okinawa Island.

Site	Sample ID	Depth m	Rate m <sup>3</sup> /day	Temp. °C	CH <sub>4</sub> %	N <sub>2</sub> %	CO <sub>2</sub> %	O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> ppm	He ppm	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ppm	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ppm	<sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He R/R <sub>a</sub>	<sup>4</sup> He/ <sup>20</sup> Ne N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> %v/v	δD <sub>CH4</sub> ‰vSMOW	δ <sup>13</sup> C <sub>CH4</sub> ‰vPDB	δ <sup>13</sup> C <sub>C2H6</sub> ‰vPDB	δ <sup>13</sup> C <sub>C3H8</sub> ‰vPDB	Reference
Yagaji	1	2	—	—	64.5	28.2	N.D.	1.41	N.D.	71	94	0.4	0.30	131	6830	-146	-42.0	-26.1±0.5	-21.6±2.0	This study
	2	2	—	—	61.3	36.5	1.04	2.51	N.D.	67	75	0.3	0.28	101	8140	-144	-40.0	-25.2±0.5	-26.9±4.0	
	3	2	—	—	64.1	27.8	1.19	0.78	31	65	101	0.5	0.32	165	6320	-143	-42.4	-26.1±0.5	-24.2±4.0	
Southern Okinawa	Nishihara	330	—	—	84.5	10.2	1.30	1.40	—	—	—	—	—	7	—	—	—	—	—	Kaneshima, 1959
	Yonabaru	180	—	—	86.4	12.8	0.30	0.50	—	—	—	—	—	26	—	—	—	—	—	
	Nanjo	—	—	—	91.3	7.9	0.30	0.50	—	—	—	—	—	16	—	—	—	—	—	
	Yonabaru	—	—	—	88.7	10.8	—	0.50	—	—	—	—	—	22	—	—	—	—	—	
Naha	—	—	—	91.7	8.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Onna	Yamada	—	—	23.8	93.0	6.3	0.38	0.30	—	100	—	—	—	21	—	—	—	—	—	Fukuta et al., 1969
	Yamada	—	—	23.8	91.4	8.2	0.25	0.15	0	40	—	—	—	55	—	—	—	—	—	
Naha	No.1 Well 1	150	2.2	27.8	87.3	11.9	0.17	0.67	300	—	—	—	—	18	—	—	—	—	—	Fukuta et al., 1970
	No.1 Well 2	405–435	569	30.0	90.4	7.2	0.25	2.16	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	
	No.1 Well 1	150	2.2	27.8	87.3	11.9	0.17	0.67	0	0	0	0	—	18	—	—	—	—	Motojima and Nagata, 1971	
	No.1 Well 2	405–435	569	30.0	95.9	3.8	0.09	0.18	190	0	0	0	—	21	—	—	—	—		
Naha	No.2 Well 1	405–943	900	44	89.5	9.7	0.24	0.48	190	280	—	—	—	20	—	—	—	—	—	Makino and Fukuta, 1970
	No.2 Well 2	405–943	900	44	87.1	11.7	0.23	0.87	180	260	—	—	—	13	—	—	—	—	—	
Naha	No.3 Well 1	—	—	—	96.4	3.0	0.22	0.37	310	0	850	40	—	8	1083	—	—	—	—	Nagata et al., 1973
	No.3 Well 2	—	—	—	94.9	4.1	0.35	0.69	0	920	30	—	—	6	999	—	—	—	—	
	No.3 Well 3	680	—	—	98.3	1.3	0.22	0.23	0	0	1460	100	—	6	630	—	—	—	—	
	No.3 Well 4	—	—	—	96.3	3.0	0.33	0.37	0	0	980	40	—	8	944	—	—	—	—	
	No.3 Well 5	—	—	—	89.3	8.3	1.15	1.27	0	0	740	40	—	7	1144	—	—	—	—	
Itoman	—	—	—	99.7	0.2	0.03	0.003	4	19	—	—	—	0.05	340	—	—	-75.8	—	—	Urabe et al., 1985
Yagaji	R1	2	0.04	—	57.4–60.1	33.7–36.5	0.08–0.19	4.09–4.22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Yamashiro et al., 2006
Nanjo	1510	1510	317	55.9	95.8	3.1	0.53	0.46	—	—	500	100	—	7	1727	—	-50.6	-52.2	-31.7	Kato et al., 2012
	800	800	—	40.9	84.7	3.9	0.59	0.73	—	—	500	100	—	5	1748	—	-50.6	-52.3	-31.4	
Chalan	LOISIR	1400	—	—	88.3	10.3	0.49	0.87	—	—	200	—	—	12	6072	—	-39.0	-39.5	—	—
	Chula-U	1400	—	—	42.1	0.1	0.14	20.3	—	—	—	—	—	4	—	—	-40.3	—	—	
Ginowan	Enagic Aroma	1300	—	—	86.5	9.9	0.60	0.40	—	—	600	—	—	25	1516	—	—	—	—	—
	Xystus	1560	3000	56.0	87.6	11.3	0.31	0.84	—	—	100	0	—	4	4461	—	-36.3	-33.9	—	
Urasoe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	200	—	—	13	5612	—	-41.0	-39.6	—	—

N.D.: Not Detected

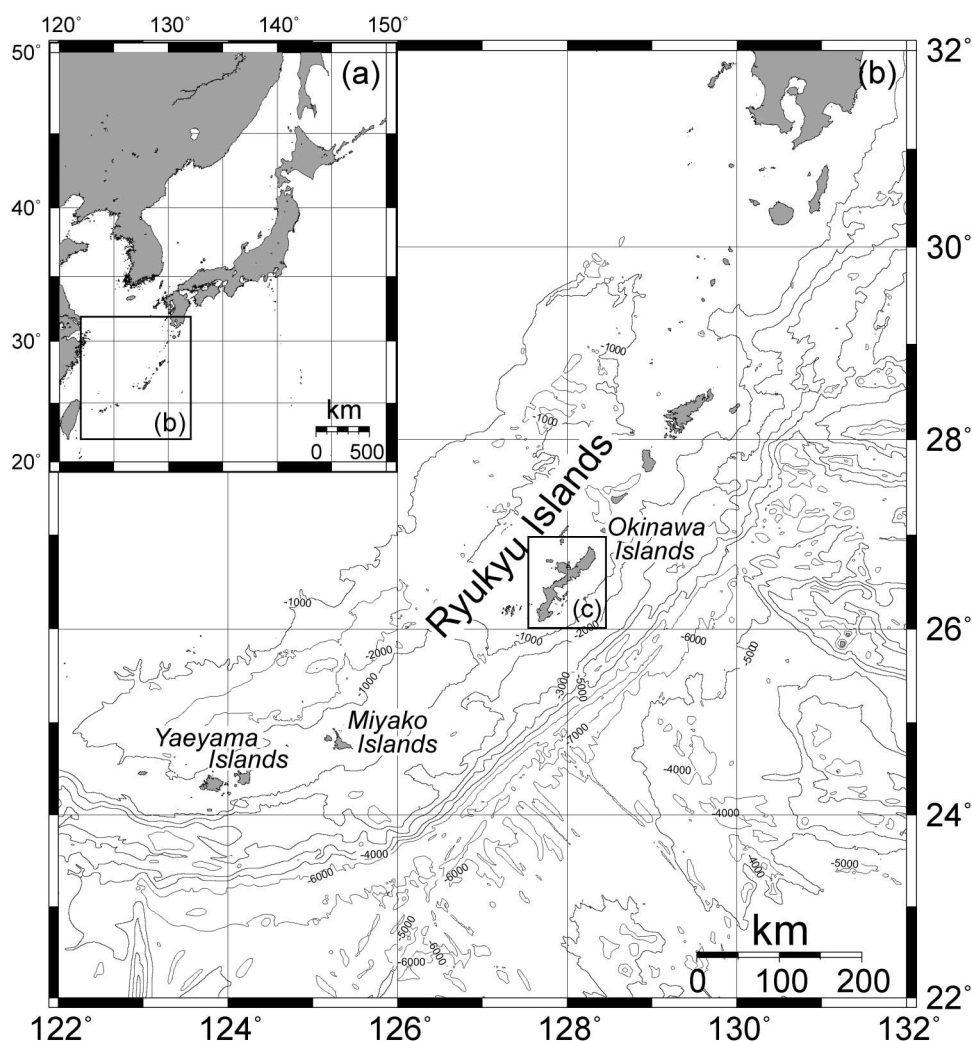


Fig. 1a Map of the Japan Islands. The box shows the position of Fig. 1b.  
 Fig. 1b Map of the Ryukyu Islands. The box shows the position of Fig. 1c.

サンプルボトルを真空ラインに直接繋ぐことによりライン内に試料を移した。六方バルブを用いて試料を一定量 (12.6 cm<sup>3</sup>) 切り取り、アルゴンのキャリアガス中に導入した。各成分の分離には SHINCARBON-ST パックドカラム (信和化学工業製, 内径3 mm, 長さ8 m) を用いた。濃度決定には, 混合ガス (ヘリウム 102 ppm, 水素 108 ppm, 酸素 1,030 ppm, 窒素 1,040 ppm, メタン 102 ppm, 二酸化炭素 5,120 ppm) を用いた。精度はヘリウム 4%, 水素 3%, 酸素 2%, 窒素 4%, 二酸化炭素 3% であった。

#### 4.2 メタンの濃度

メタンの濃度測定には, 検出器 FID を備えたガスクロマトグラフ (島津製作所製 GC-2014) を用いた。サンプルボトルを真空ラインに繋ぎ, 試料ガスをバイ

アル瓶 (100 ml) に移しヘリウムガスで希釈した。その後, ガスタイトシリンジを用いて試料ガスをヘリウムのキャリアガス中に導入した。各成分の分離には, Porapak-Q パックドカラム (GL Science, 内径3 mm, 長さ2 m) を用いた。精度は2%以内であった。

#### 4.3 メタンの水素同位体比

メタンの水素同位体比の測定には, 北海道大学の連続フロー型安定同位体質量分析システム (Thermo Fisher Scientific 社製 DELTA V) を用いた。ガスタイトシリンジを用いてヘッドスペースの試料ガスをヘリウムのキャリアガス中に導入し, 二酸化炭素と水蒸気を除去した後, 90 K に冷やした Porapak-Q によって試料ガス中からメタンを分離した。CP-PoraPLOT-Q (内径0.32 mm, 長さ50 m) キャピラリーカラムを

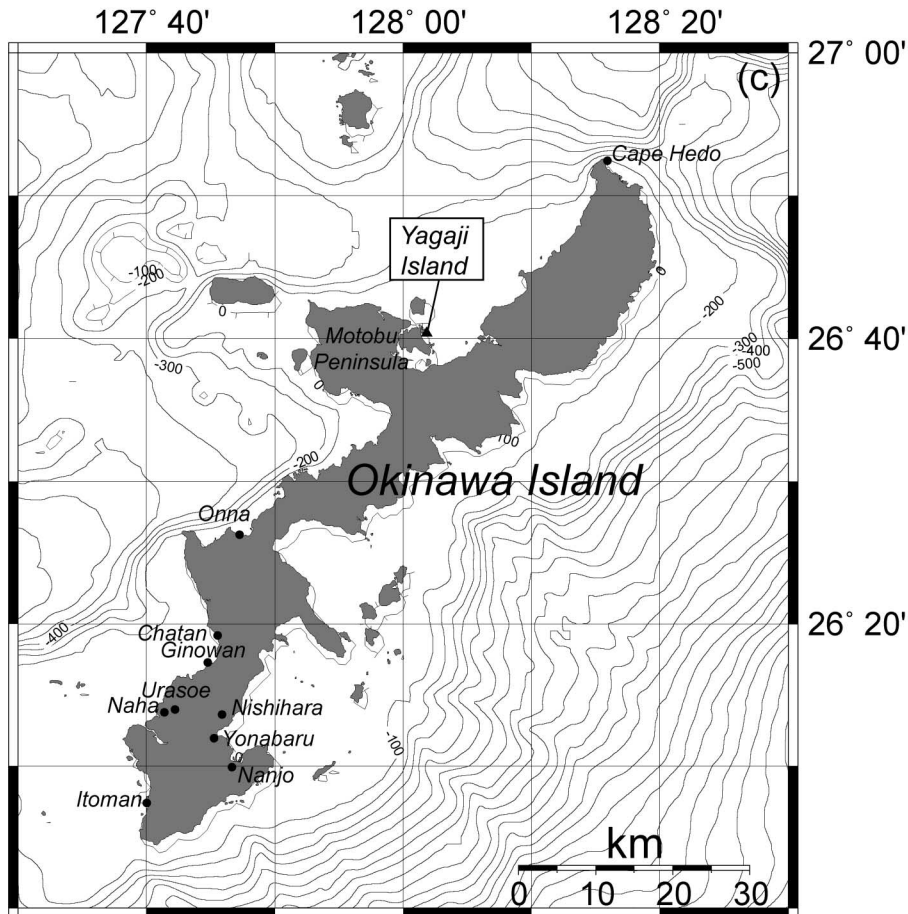


Fig. 1c Map of Okinawa Island. The position of the sampling point of the seeping gas of the coast of Yagaji Island is shown.

使って残りのガスからメタンを単離し、1,350°Cに熱したセラミック製のチューブによってメタンを水素に変換して質量分析計に導入して水素同位体比を測定した。分析誤差は10%以内である。結果は、標準物質VSMOWとの比によって $\delta$ 値として次式のように表記した。

$$\delta D (\text{‰VSMOW}) = \left( \frac{D}{H} \right)_{\text{sample}} / \left( \frac{D}{H} \right)_{\text{VSMOW}} - 1 \quad (1)$$

#### 4.4 エタン・プロパン濃度及び炭化水素の炭素同位体比

エタン ( $C_2H_6$ ) 及びプロパン ( $C_3H_8$ ) の濃度と炭化水素の炭素同位体比の測定には、連続ガスフロー型同位体比質量システム (Finnigan 社製 MAT 252) を用いた (Tsunogai *et al.*, 2000; Komatsu *et al.*, 2005)。サンプルボトルをラインに繋ぎ、そこにキャリアガスのヘリウムを流すことにより試料ガスを導入

し、二酸化炭素と水蒸気を除去した後、メタンは液体窒素、エタン・プロパンの場合はドライアイスとエタノールを混合した冷媒で冷却した Porapak-Q カラムによって試料ガス中の窒素及び酸素から分離した。PoraPLOT-Q キャピラリーカラムを使用して残りのガスからそれぞれの炭化水素を単離し、960°Cに熱した燃焼炉によって二酸化炭素に変換してから質量分析計に導入して測定した。メタンの炭素同位体比の精度は0.3‰である (Tsunogai *et al.*, 2000)。エタン・プロパンの精度は導入量ごとに異なるため、各サンプルについて個別に Table 1にまとめた。同位体比は、標準物質 VPDB との比によって $\delta$ 値として次式のように表記した。

$$\delta^{13}C (\text{‰VPDB}) = \left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{\text{sample}} / \left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{\text{VPDB}} - 1 \quad (2)$$

#### 4.5 希ガス同位体比

ヘリウム同位体比 ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) 及びヘリウム-ネオン比 ( $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ) の測定には、東京大学大気海洋研究所の希ガス質量分析計 (Micromass 社製 VG 5400) を用いた (Sano and Wakita, 1985)。サンプルボトルを直接真空ラインに繋ぐことによりライン内に試料を導入した。U字型トラップを液体窒素で冷却することにより水蒸気を除去し、十分に排気し加熱しておいたチタン製吸着材により窒素、酸素、二酸化炭素などの活性な気体を吸着し取り除く。精製された希ガスを液体窒素で冷却した活性炭トラップに通すことによりアルゴン、クリプトン、キセノンを吸着させる。残ったヘリウムとネオンの比を四重極質量分析計 (Pfeiffer Vacuum 社製 Prisma 80) により測定した後、40 K に冷却したクライオ活性炭トラップでネオンを吸着しヘリウムを単離して質量分析計に導入して $^3\text{He}$ と $^4\text{He}$ の比を測定した。精度は1.1%である。 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比の精度は10%である。結果は大気の $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比 ( $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{atm}}$ ) で規格化して次式のように表記した (R 表記)。

$$R/R_{\text{atm}} = (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{sample}} / (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{atm}} \quad (3)$$

#### 5. 結 果

ガス成分の測定結果を Table 1 に示す。合わせて、これまでに報告されている沖縄本島内の天然ガスの化学組成及び同位体組成を示した (Table 1)。屋我地島沿岸の湧出ガスは、メタンが60%近く含まれており、続いて窒素、二酸化炭素、酸素が含まれている (Table 1)。その他のガスの成分は、エタン、ヘリウム、水素が ppm オーダーで含まれている (Table 1)。エタン濃度は100 ppm 程度であり、メタン/(エタン+プロパン) の存在比では数1,000といった値を示している (Table 1)。また、ヘリウムはいずれも大気中の濃度 (5 ppm) よりも高い。ヘリウム同位体比は、大気と比べて $^3\text{He}$ の存在比が低い (Table 1)。メタンの炭素同位体比については、-50%よりも大きな値を示している (-42.4~-40.0%)。エタンの炭素同位体比は、ある一定の範囲内の値を示している (-26.1~-25.0%)。プロパンの炭素同位体比はややばらついている (-26.9~-21.6%)。メタンの水素同位体比については-150%よりも大きな値を示しており、基本的には一定の範囲の値を取っている (-146~-143%)。

### 6. 考 察

#### 6.1 ガス組成

メタン、窒素、酸素を用いた三角ダイアグラムを Fig. 2 に示した。合わせて、これまでに報告されている本島内における天然ガスについてもデータをプロットした (Fig. 2)。これによると、屋我地島のガスは、メタンを主体とする糸満や那覇に分布する天然ガスとは異なり、メタンの他にも一定量の窒素を含んでいる別の組成を示していることがわかる (Fig. 2)。Fig. 2 には大気及び大気平衡の海水 (Air Saturated Water: ASW) の組成もプロットしたが、いずれのガスもそれぞれ大気あるいは大気平衡の海水と混合して湧出していることが示唆される (Fig. 2)。メタン濃度が60%程度含まれている屋我地のガスは、メタン以外のほとんどを窒素が占めているが、窒素/酸素の比から考えて大気や大気平衡の海水の混合だけでは説明できない窒素の供給が示唆される (Table 1; Fig. 2)。

Urabe *et al.* (1985) は、全国の天然ガスの化学組成とヘリウム同位体比をまとめて、全国各地の天然ガスの成因について議論している (Urabe *et al.*, 1985)。この中で、全国の天然ガスについて、窒素主体、二酸化炭素主体、混合体など、七つの種類に分類分けをしている (Urabe *et al.*, 1985)。沖縄本島南部の天然ガスについては、糸満で採取したガスを調べ、メタンを主成分とする天然ガスであると分類分けしている (Urabe *et al.*, 1985)。屋我地島のガスは、糸満のガスとは異なり、メタンと窒素の混合体であると言える (Table 1; Fig. 2)。天然ガスに含まれる窒素の起源について、Urabe *et al.* (1985) では、ヘリウム濃度と正の相関を示していることや、希ガスとの存在比が大気の寄与だけでは説明できないことなどから、沈み込んだ堆積物に含まれている窒素も影響している可能性を指摘している (Urabe *et al.*, 1985)。窒素の起源は、Zhu *et al.* (2000) が窒素同位体比を用いた研究をまとめているが、(1) 大気、(2) 有機物の微生物による分解、(3) 有機物の熱分解、(4) 堆積岩が300°C以上の熱で分解して生成する窒素を50%以上含むガス、(5) 粘土鉱物に取り込まれたアンモニアが1,000°C以上の熱で変成して生成する窒素に大分されると考えられており、これら有機物の関連したガスに比べると、(6) 放射壊変によって生成する窒素、(7) 火山岩や深部地殻、さらにはマンツルの脱ガスから供給される窒素などは、圧倒的に少ないことが明らかに



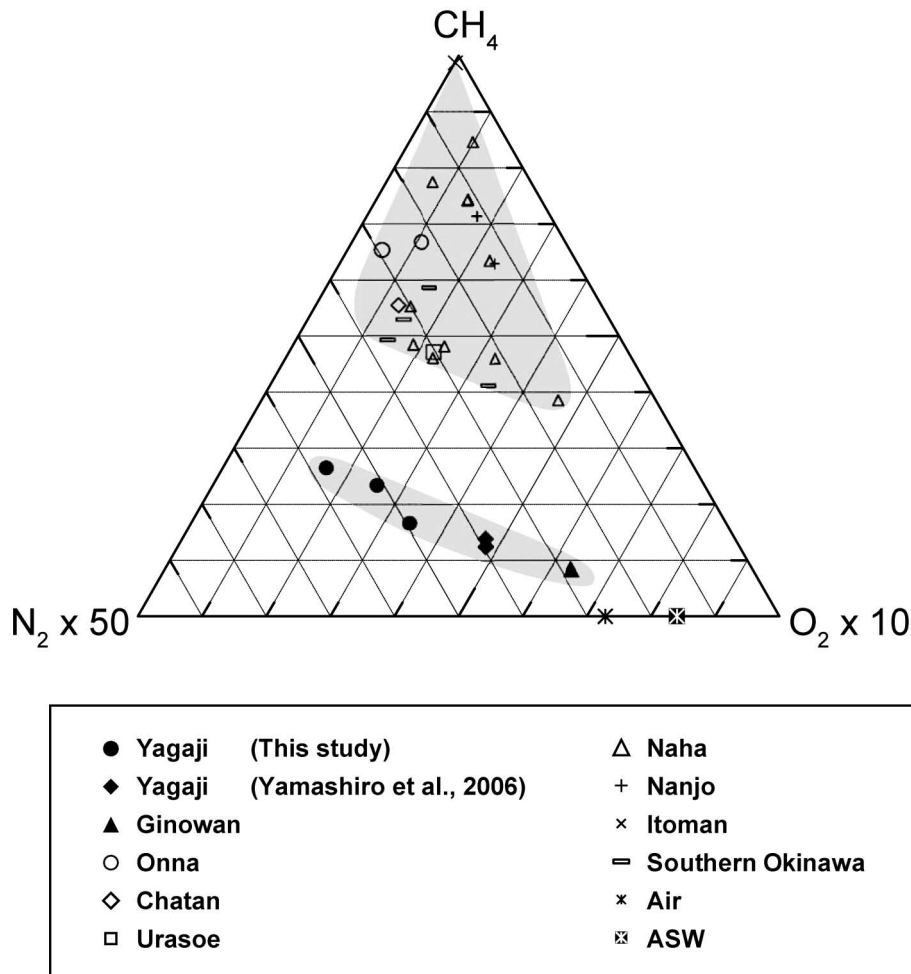


Fig. 2 Relative  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ , and  $\text{O}_2$  contents in natural gases in Okinawa Island, together with those of air and air saturated seawater (ASW).

なっている (e.g., Zhu *et al.*, 2000)。屋我地のガスには、大気や大気平衡の海水の混入だけでは説明できない窒素の供給が示唆されていることから、分解温度は特定できないが、有機物が分解して生成した窒素が供給されていることが示唆される。

### 6.2 メタンの起源

メタンの炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ ) と水素同位体比 ( $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ ) を用いて、有機物の熱分解起源と微生物による酢酸解裂及び水素を使ったメタン生成の三つを区別する方法がある (Whiticar *et al.*, 1986)。二酸化炭素の還元によって生成したメタンは、 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$  が  $-250 \sim -150\%$  程度、熱分解の値も同様の値 ( $-300 \sim -100\%$  程度) を示す (Schoell, 1983)。一方、酢酸の分解によって生成したメタンは、 $-400 \sim -250\%$  程度であり (Schoell, 1983)、炭素同位体比と合わせると、これらの三つの生成過程を区別できると考えら

れている (Whiticar *et al.*, 1986)。Fig. 3に、屋我地のガス中のメタンの  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  と  $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$  を示した。これによると、屋我地のガス中のメタンの値は、有機物の熱分解起源の値を取っていることがわかる (Fig. 3)。これらのことから、屋我地のガス中のメタンは、熱分解起源の炭化水素であると考えられる (Fig. 3)。以上のことから、屋我地島沿岸の湧出ガスについて推定されていた鳩の糞の発酵起源については (山城ほか, 2006)、再考を要することが明らかとなった。

メタンの炭素同位体比とメタン ( $\text{C}_1$ ) とエタン ( $\text{C}_2$ )・プロパン ( $\text{C}_3$ ) の濃度の比からも、メタン生成過程に関する情報を得ることができる (Bernard *et al.*, 1978)。微生物起源のメタンは炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ ) で  $-55\%$  よりも軽く (Rice and Claypool, 1981)、メタンとエタン・プロパンの濃度の比 ( $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ ) は1000よりも大きい (Bernard *et al.*,

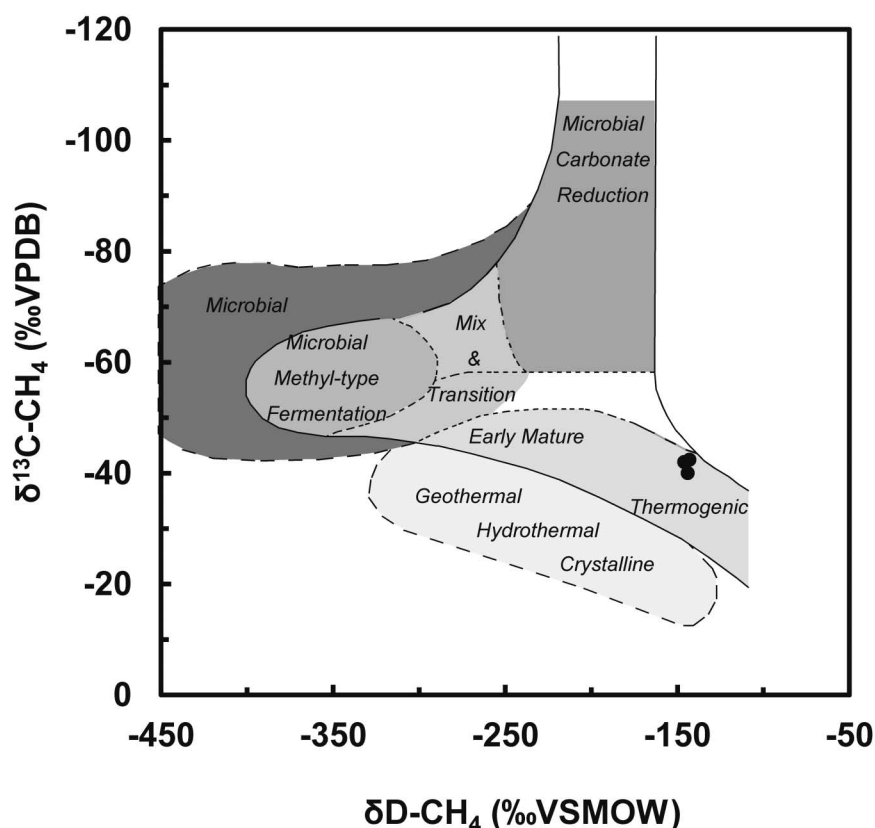


Fig. 3 Relation between the hydrogen and carbon isotope ratios of methane in Yagaji gases (Schoell, 1983).

1978)。一方、有機物の熱分解起源のメタンは、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ が $-50\text{‰} \sim -25\text{‰}$  (Schoell, 1983),  $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3) < 100$ であると考えられている (Bernard *et al.*, 1978)。Fig. 4に、本研究で得られた屋我地沿岸の湧出ガスの $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ と $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ を示した。比較として、沖縄本島で報告されている天然ガスの値も合わせて載せた (加藤ほか, 2012)。また、南城に分布するガスを説明する二つの熱分解起源のメタンと微生物起源のメタンの理論的な混合曲線も合わせて示してある (Fig. 4)。これによると、屋我地のガス中のメタンは、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ が $-50\text{‰} \sim -20\text{‰}$ ,  $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3) > 1000$ であり、熱分解起源及び微生物起源のいずれの起源の範囲にもあてはまらない (Fig. 4)。こういった値の組み合わせは、世界中において観測されており、熱分解起源の炭化水素の長距離移動による分別効果 (Fuex, 1980), 微生物起源の炭化水素の酸化 (Coleman *et al.*, 1981), 熱分解過程における有機物の熟成 (Stahl and Carey, 1975; Schoell, 1988), など二次的な作用による同位体分別が提唱されてきている。メタンの水素及び炭素同位体から、有機物の熱分解起源であるこ

とが示されていることから、屋我地島沿岸において湧出しているガス中のメタンは、有機物の熱分解によって生成し、長距離移動による分別効果の影響を受けている可能性が示唆された。

### 6.3 有機物の熱分解における熱源

有機物の熱分解は $80^\circ\text{C}$ 以上の環境で起こりうることが知られている (e.g., Quigley and Mackenzie, 1988)。そのために、根源岩となりうる有機物と $80^\circ\text{C}$ 以上の熱源が必要とされる。前弧域における熱源としては、古いマグマが埋没して地下で熱を放出している場所が報告されている (Wakita and Sano, 1983; Poreda *et al.*, 1986)。こういった場所は、東北日本の日本海側に面したグリーンタフが発達した地域に見られ、分布するガスにはマンテル由来の $^3\text{He}$ が多く含まれている (Wakita and Sano, 1983; Wakita *et al.*, 1990; Sakata, 1991; 坂田ほか, 1996)。一方、前弧域のほとんどの地域には、マグマは通常存在しない。しかし、そういった場所においても温泉や天然ガスが分布することが知られている (金原・長谷川, 2005)。前弧域における熱源は、地温勾配に基づく地熱で熱せ

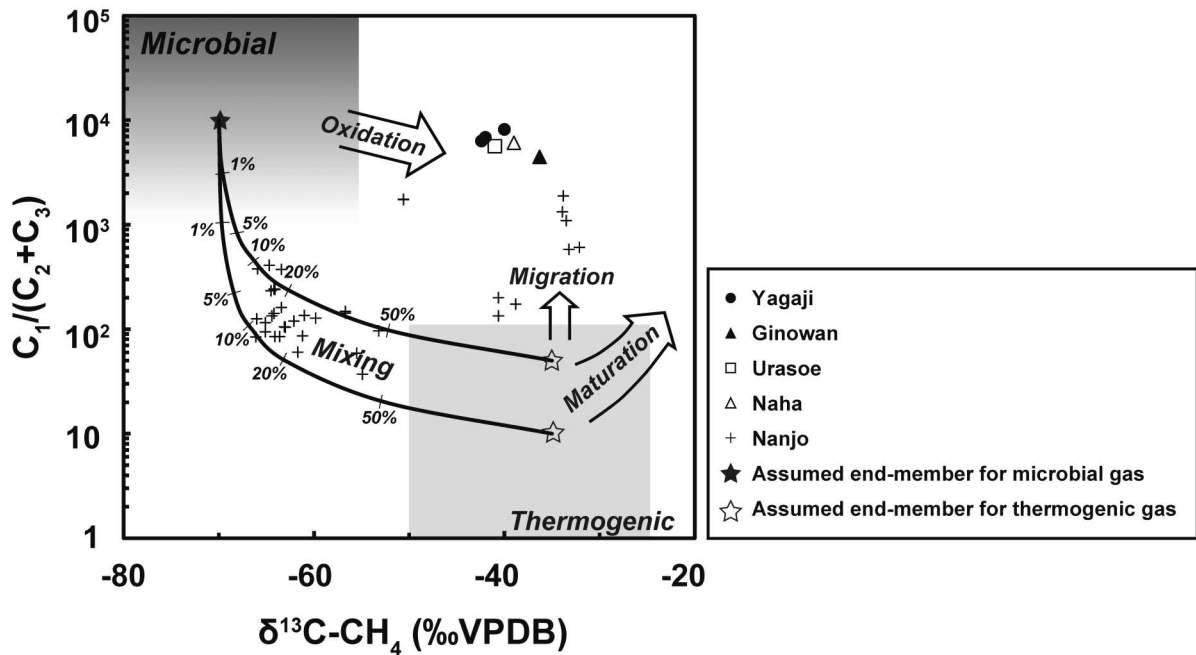


Fig. 4 Relation between the carbon isotope ratio of methane, and ratio of  $C_1/(C_2 + C_3)$  concentration (Bernard *et al.*, 1978). The mixing curve was calculated from the most fitting end-members along with mixing ratios. The microbial end-member is assumed by  $\delta^{13}C_{CH_4} = -70\text{‰}$  and  $C_1/(C_2 + C_3) = 10^4$ , and the thermogenic end-members are assumed by  $\delta^{13}C_{CH_4} = -35\text{‰}$  and  $C_1/(C_2 + C_3) = 50$ , and  $\delta^{13}C_{CH_4} = -35\text{‰}$  and  $C_1/(C_2 + C_3) = 10$ .

られたものであると考えられている (角, 1982; 矢野ほか, 1999)。こういった場所に分布しているガスは、地殻起源の放射性ヘリウム $^4\text{He}$ を多く含んでいる (Aldrich and Nier, 1946; Aldrich and Nier, 1948; Hooker *et al.*, 1985)。このように熱源へのマンツルの寄与を推定するために、ヘリウムの同位体比が指標として用いられている (Kamenskiy *et al.*, 1971; Kamenskiy *et al.*, 1976)。

ヘリウム同位体は質量数3と4がある。質量数3のヘリウム ( $^3\text{He}$ ) は46億年前に地球が形成された際に原始太陽系星雲から地球深部のマンツルに取り込まれた始原的な成分と考えられており (Lupton, 1983), マンツル中のヘリウム同位体比 ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) は大気中の値 ( $^3\text{He}/^4\text{He} = 1.39 \times 10^{-6}$ ) の8倍程度と考えられている (Mamyrin and Tolstikhin, 1984)。表記方法としては、 $8 R_{\text{atm}}$ と示される。一方、質量数4のヘリウム ( $^4\text{He}$ ) は、地殻中でウランやトリウム放射壊変によって生じる $\alpha$ 線の蓄積と考えられており、地殻中の $^3\text{He}/^4\text{He}$ は $0.02 R_{\text{atm}}$ と考えられている (Mamyrin and Tolstikhin, 1984)。また、大気の混合率を評価するために、質量数20のネオン ( $^{20}\text{Ne}$ ) と $^4\text{He}$ との比

( $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ) が用いられる (Sano and Wakita, 1985)。 $^{20}\text{Ne}$ は地球内部にはほとんど存在せず、大気中に圧倒的に多いことから、 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ が小さい場合は大気あるいは大気と平衡に達した海水の影響が大きいと考えられている (Sano and Wakita, 1985)。

Fig. 5に $^3\text{He}/^4\text{He}$ と $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ との関係を示した。ここでは、マンツル起源の希ガスは、( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ,  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ) = ( $8 R_{\text{atm}}$ ,  $10^4$ )、地殻起源の希ガスは、( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ,  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ) = ( $0.02 R_{\text{atm}}$ ,  $10^4$ )、大気中の希ガスは ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ,  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ) = ( $1 R_{\text{atm}}$ ,  $0.318$ ) としている (Sano and Wakita, 1985)。すべてのデータは三つの起源の混合曲線に囲まれた領域にプロットされた。 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比は十分大きいので、トリチウム由来の $^3\text{He}$ の寄与はほとんど無視できる。このことから、本研究で採取したガス中のヘリウムは三つの起源の混合で説明できることが示唆された (Sano and Wakita, 1985)。また、日本近海で行われた第87次深海掘削計画 (Deep Sea Drilling Program Leg 87) において採取された深海底堆積物の間隙ガス中の希ガスの範囲 ( $^3\text{He}/^4\text{He} = 0.28 \sim 0.49 R_{\text{atm}}$ ,  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 0.82 \sim 3.80$ ) も合わせて載せてある (Sano and Wakita, 1987)。

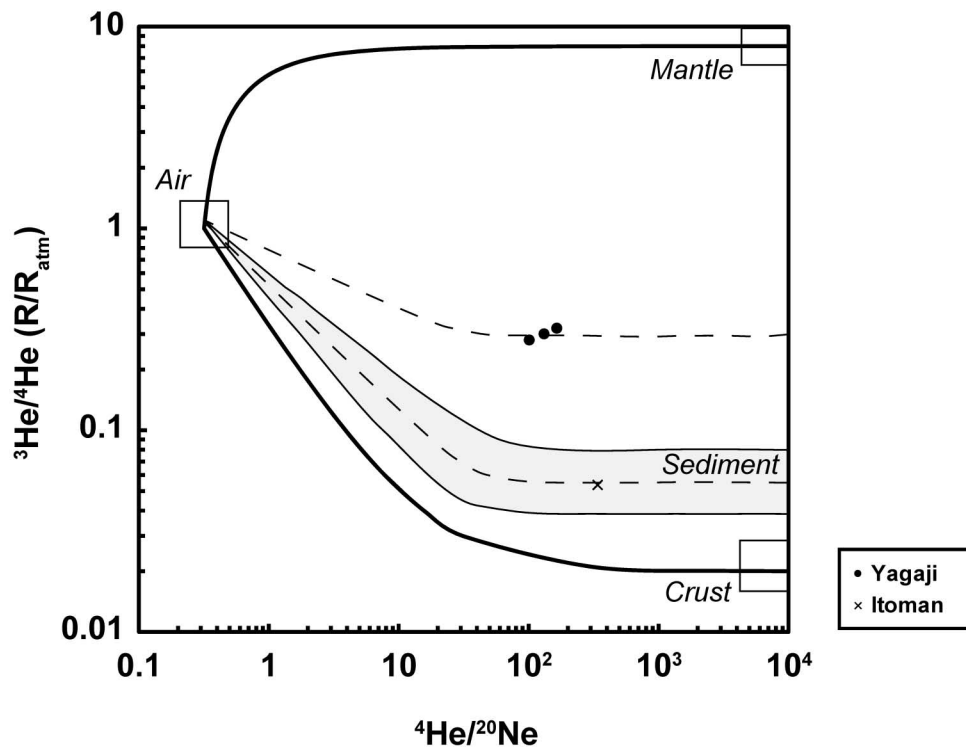


Fig. 5 Relation between  ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ , and  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ . A dashed line is an auxiliary line for rectifying Ne of the air origin.

Table 2 Ratios of contribution of crust and mantle in helium in seeping gases around Yagaji Island.

Site	Sample ID	${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ $R/R_a$	${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$	$r$	$R_{\text{corr}}$	Mantle %	Crust %
Yagaji	1	0.30	131	0.0019	0.30	3.5	96.5
	2	0.28	101	0.0025	0.28	3.2	96.8
	3	0.32	165	0.0015	0.32	3.7	96.3

これによると、地殻起源の希ガスの端成分と比較すると、深海底の堆積物には ${}^3\text{He}$ の影響が若干見受けられる。このことは、地球表層の物質は少なからず地球内部からの ${}^3\text{He}$ の脱ガスにさらされていることを意味している。糸満で採取されたガスのプロットは、堆積物のデータ範囲に含まれていることから、日本近海の堆積物相当の ${}^3\text{He}$ の影響を受けていると考えられる。このことは、糸満のガスがあくまでも日本周辺で観測されるバックグラウンドレベルの ${}^3\text{He}$ の影響を受けていることを示しており、特に火山活動によるマンテル起源の希ガスの寄与があったと考える必要はないと言える。

${}^{20}\text{Ne}$ がすべて大気起源であると仮定して、サンプル

ル中のヘリウムに対するマンテル起源ヘリウムと地殻起源ヘリウムの寄与率を計算することができる (Craig *et al.*, 1978)。大気の混合比率  $r$  は、

$$r = ({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_a / ({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{obs}}, \quad (4)$$

ここで、 $({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{obs}}$ は観測された ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ 比である。 $({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_a$ は大気と平衡に達した海水の値0.25を用いることとする。 $r$ からは、大気平衡の海水の混入率を評価することができる (Table 2)。これによると、屋我地のガスへの大気平衡の海水の影響は、1%にも満たないことが明らかとなった。

得られた $r$ を用いてヘリウム同位体比を計算し直し、マンテル起源のヘリウムと地殻起源のヘリウムの

二成分混合で表現することができる。

$$\begin{aligned} (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{cor}} \\ = [ (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{obs}} - (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{a}} \times r ] / (1 - r), \quad (5) \end{aligned}$$

ここで、 $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{cor}}$  は計算し直したヘリウム同位体比であり、 $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{obs}}$  は観測されたヘリウム同位体比である。この補正值は、Fig. 5において各データを通るように引かれた破線の $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 10^4$ における $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比に相当する。この補正值について、マントル起源のヘリウムと地殻起源のヘリウムの二成分混合の寄与率を計算した。

$$\begin{aligned} (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{cor}} \\ = (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{m}} \times M + (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{c}} \times C \quad (6) \end{aligned}$$

ここでは、 $M + C = 1$ であり、マントル起源のヘリウムの寄与率をM、地殻起源のヘリウムの寄与率をCとしてある。Table 2に、本研究のデータについて二つの起源の寄与率を示した。

これによると、屋我地島沿岸の湧出ガスについては、90%以上が地殻起源のヘリウムであり、マントル起源のヘリウムの影響はほとんど受けていない (Table 2)。こういった場所における熱源は地熱以外には考えにくい (角, 1982; 矢野ほか, 1999)。有機物の熱分解が起きるために必要な $80^\circ\text{C}$ 以上の地温は、沖縄における平均気温 $22^\circ\text{C}$ 程度と地温勾配 $24^\circ\text{C}/\text{km}$ を考慮すると、約2 km下よりも深部である必要がある。なお、屋我地島周辺には15 Maに起きた安山岩の貫入が見られているので、その影響を考慮する必要がある。

#### 6.4 有機物の熱分解における根源岩

エタンの炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ ) 及びプロパンの炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8}$ ) を用いて、ガス生成時の根源岩の熟成度を評価する方法がある (Berner and Faber, 1996)。根源岩の熟成度が進むほど生成する炭化水素の炭素同位体比は重くなり、その炭素同位体比は根源岩の初期の炭素同位体比によっても異なる値を取ることが知られている (Berner and Faber, 1996)。根源岩の初期の炭素同位体比は、有機物が海洋性起源か陸源性かによって異なることが知られている (Sackett and Thompson, 1963)。陸源性の中でも大半を占めるC3植物であれば $-34 \sim -24\%$  (平均 $-27\%$ 程度)、水草や砂漠植物、塩性湿地植物、熱帯の植物などのC4植物であれば $-19 \sim -6\%$  (平均 $-13\%$ 程度)、C3及びC4いずれのサイクルも行う

CAM植物と呼ばれている藻類やコケであれば、それらの中間の値 ( $-23 \sim -12\%$ ) を取ることが知られている (Deines, 1980)。C4植物の分布は、主に熱帯～亜熱帯の乾燥域に限定されており (Sage, 2001)、沖縄本島南部以南の主産物であるサトウキビもC4植物に含まれることから、現世の堆積物に占める割合は大きいと考えられる。一方の海洋性起源の有機物は緯度によっても異なるが、中緯度域では $-22 \sim -19\%$  (平均 $-20\%$ 前後) の値を取ることが知られている (O'Leary, 1981)。こういった有機物の陸源性か海洋性かの起源の違いは、熟成の進み方にも違いを示すことが知られている (Berner and Faber, 1996)。炭化水素同士の炭素同位体比と生成時の根源岩の熟成度の関係を表したものが熟成曲線である (Berner and Faber, 1996)。熟成曲線では微生物の作用があると、それぞれ関与した炭化水素の炭素同位体比がシフトすることも考慮しなければならない (Berner and Faber, 1996)。

Fig. 6及びFig. 7には、本研究で得られた炭化水素の炭素同位体比を説明しうる熟成曲線を示した (Berner and Faber, 1996)。Fig. 6は、陸源性の有機物を根源岩としたエタンとプロパンの炭素同位体比を用いた熟成曲線である。このうち、(a)～(f)はそれぞれ $-27$ ,  $-26$ ,  $-25$ ,  $-24$ ,  $-23$ ,  $-22\%$ の炭素同位体比を持つ陸源性の有機物を根源岩とした熟成曲線である。また、Fig. 7には、海洋性起源の有機物を根源岩としたエタンとプロパンの炭素同位体比を用いた熟成曲線を示した。この中で、(a)～(d)はそれぞれ $-22$ ,  $-21$ ,  $-20$ ,  $-19\%$ の炭素同位体比を持つ海洋性起源の有機物を根源岩とした熟成曲線である。これらの熟成曲線では、熟成度の指標としてビトリナイト反射率 (%Ro) が用いられている (Hood *et al.*, 1975)。ビトリナイトは、植物由来の炭質物であり、熟成が進むにつれて可視光の反射率が増加することが知られている。ビトリナイトの反射率は、根源岩が受けた熱量の時間積分を反映しており、このことを利用して根源岩の熟成度の評価や最高被熱温度の推定などが行われている (Barker, 1988; Sweeney and Burnham, 1990)。

Fig. 6から、屋我地島沿岸の湧出ガスは、 $-27 \sim -22\%$ の炭素同位体比を持つ陸源性の有機物が、ビトリナイト反射率でそれぞれ2, 1.7, 1.3, 1, 0.7, 0.5% Roで表されるような熟成をしたときに生成するガスであると考えられる (Fig. 6)。また、Fig. 7か

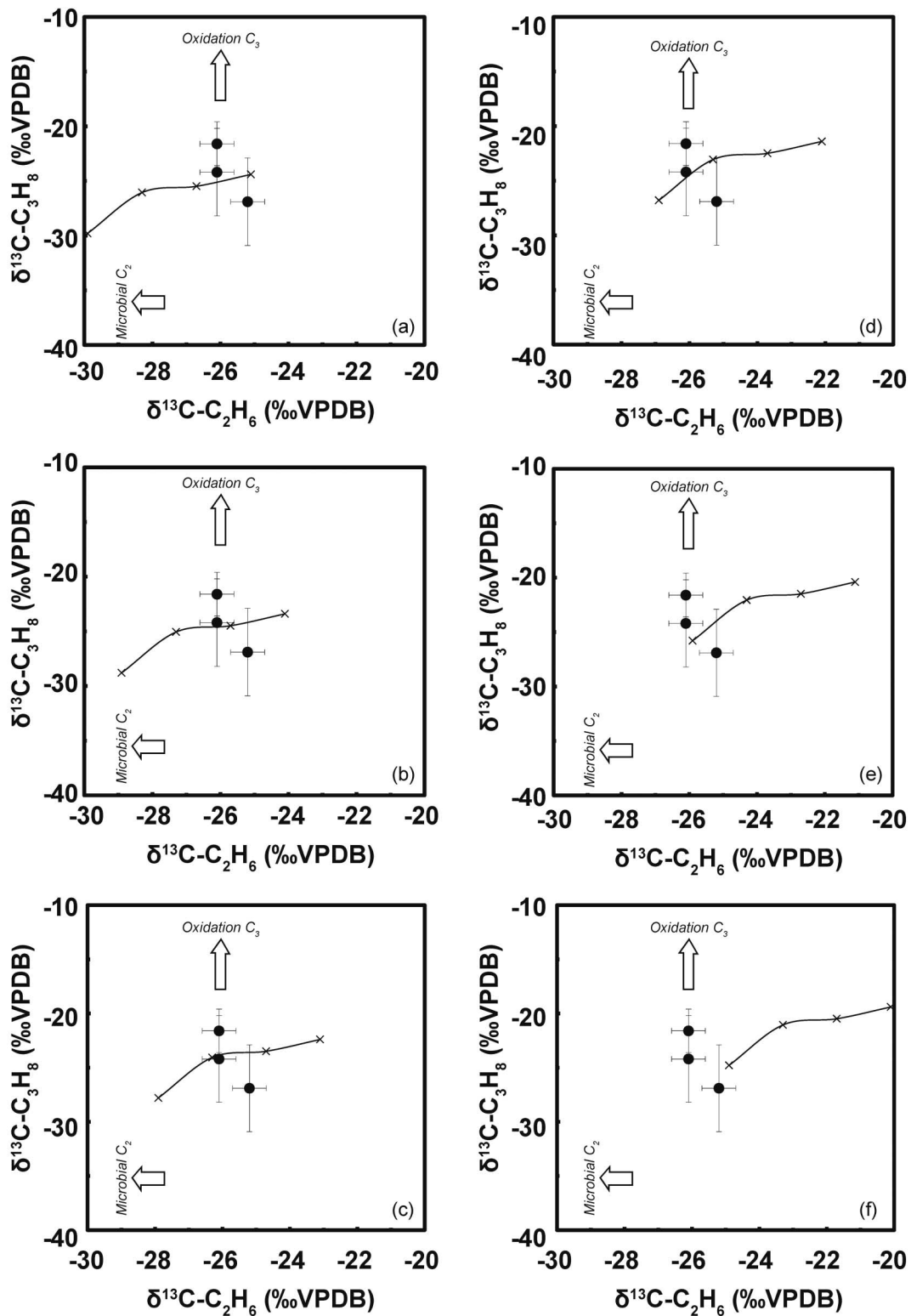


Fig. 6 Ethane vs. propane maturity plot, with the  $\delta^{13}\text{C}$  of Yagaji data. Initial carbon isotope value of terrestrial precursor is taken as (a)  $-27\%$ , (b)  $-26\%$ , (c)  $-25\%$ , (d)  $-24\%$ , (e)  $-23\%$ , and (f)  $-22\%$ . The maturity line is drawn with crosses, which means vitrinite reflection as 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0% Ro.

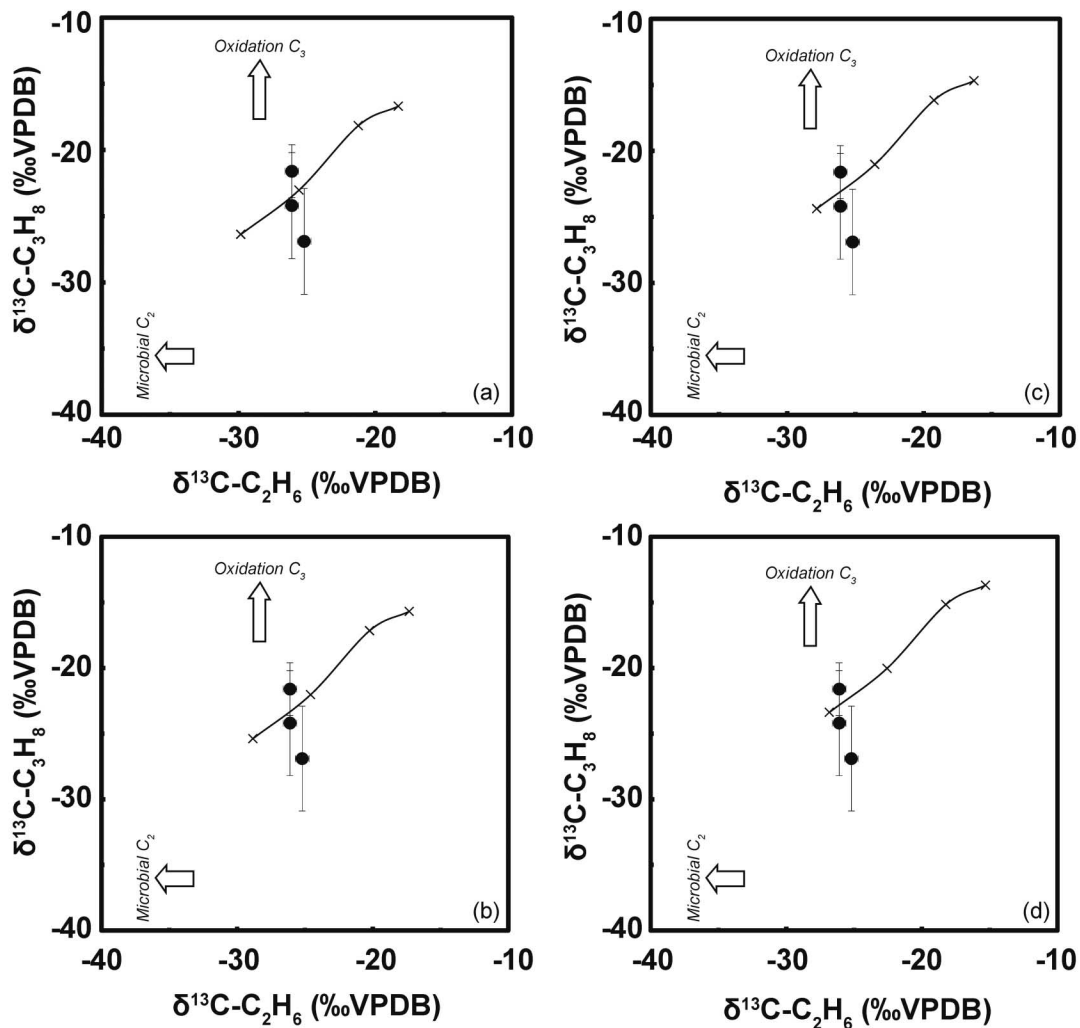


Fig. 7 Ethane vs. propane maturity plot, with the  $\delta^{13}\text{C}$  of Yagaji data. Initial carbon isotope value of marine precursor is taken as (a)  $-22\%$ , (b)  $-21\%$ , (c)  $-20\%$ , and (d)  $-19\%$ . The maturity line is drawn with crosses, which means vitrinite reflection as 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0% Ro.

らは、屋我地島の沿岸湧出ガスは、 $-22\sim-19\%$ の炭素同位体比を持つ海洋性起源の有機物が、ビトリナイト反射率でそれぞれ1, 0.95, 0.9, 0.85% Roで表されるような熟成をしたときに生成するガスであると考えられる (Fig. 7)。プロパンの炭素同位体比は既述のように、微生物による酸化の影響を受けていることが Fig. 6及び Fig. 7からも見て取れる。こういった陸源性及び海洋起源の有機物の供給源として、湧出域周辺にある地層について検討した。

**6.4.1 基盤よりも上位層における根源岩の可能性**  
周辺の地層を見ると、基盤である本部層群を、湧川層、仲尾次層、呉我層が不整合で覆っており、さらにこれらを古宇利島層、新期石灰岩層及び海岸・低地・

河床堆積物が不整合で覆っている (山本ほか, 2005)。このうち、基盤より上位に位置する地層は合わせても150 m前後と考えられており (Konishi, 1963)、ほとんど基盤が露出している地域である (相場・関谷, 1979)。この基盤よりも上位層は、例えば湧川層は植物片を含んでおり、呉我層は河川成の堆積物であるなど (山本ほか, 2003)、最上位に位置する完新世の海岸・低地・河床堆積物も含めて、いずれも陸源性堆積物と考えられる。そのうち、年代のわかる中でもっとも古い呉我層が根源岩であるとする、鮮新世後期～更新世前期以来の有効被熱時間を考えればよい (山本ほか, 2003)。したがって、有効被熱時間を1~2 m.y.程度として熟成度2, 1.7, 1.3,

1, 0.7, 0.5% Ro となり得る最高被熱温度を見積もると、それぞれ200~210, 190, 170, 150, 120, 100~110°Cとなる (Sweeney and Burnham, 1990)。それぞれ10%以下の誤差であると考えられるが、それ以上に多様な値を取っているため、すべての場合について考えることとする。現在の平均気温22°C、地温勾配24°C/kmで換算すると、地下7.5, 7, 6.2, 5.2, 4.2, 3.5 km 程度深部であれば形成される温度環境である。このことから、確認されているだけで150 m 前後しかない基盤より上位の堆積物内では到底100~210°C といった温度環境は形成できないことが明らかとなった。ただし、中新世 (15 Ma) にあった酸性岩の貫入が、現在も熱源となっている可能性を考慮すると、地下3.5~7.5 km ほど深部でなくても100~210°C といった温度環境を形成できる可能性も考えられるが、地下150 m 付近で100~210°C の温度環境であれば、湧出温度が周囲の海水温よりも高くなると考えられる。しかし、湧出口付近に水温異常を示すゆらぎなどは見られない。このことから、呉我礫層を根源岩とするのは考えにくい。なお、呉我礫層よりもさらに新しい地層であれば、さらに被熱時間が短いので、同等の熱量を供給するためにさらに高い最高温度を必要とすることとなり (Sweeney and Burnham, 1990)、根源岩となる可能性はさらに低いと考えられる。これらのことから、湧出ガスの根源岩となり得る陸源性の有機物の供給源として、基盤よりも上位の地層は可能性がほとんどないと考えられる。

**6.4.2 基盤である本部層群における根源岩の可能性** 本部層群は、過去の海底火山及びその上位に発達した礁性石灰岩の一部と考えられ、付加体が形成されるときに海洋プレートからもたらされたと考えられることから (高見ほか, 1999)、含まれる有機物は海洋性起源であると考えられる。本部層群中の有機物が熟成度1, 0.95, 0.9, 0.85% Ro に達するためには、本部層群が付加体を形成した白亜紀前期以来の140 m. y. の被熱時間を考慮して、最高被熱120~110°C と見積もられる (Sweeney and Burnham, 1990)。これらの誤差も10%以下であると考えられるが、見積もり値の幅が10%程度あるので、そのまま扱うことにする。現在の平均気温22°C、地温勾配24°C/km を用いて、そういった温度環境が形成されるのは地下4.0~3.6 km 程度の深部と考えられる。誤差も含めて考えると、おおよそ4 km 深部という見積もりである。このことは、ガスが長距離移動してきた可能性が

あることと整合的である (Fig. 2)。周辺に見られる中新世 (15 Ma) の酸性岩の貫入によって、かつて地温勾配が上昇していた可能性を考慮すると、多少は浅い場所において生成した可能性も示唆されるが、このことについての定量的な取り扱いには難しい。しかし、湧出域近傍には貫入岩は見られず、現在海水温と同等の流体がしみ出しているに過ぎないことや、ヘリウムの同位体比にも大きな異常は見られないことから、火山岩の影響を積極的に支持するデータは特にない。このことから、屋我地島沿岸の湧出ガスは地下4 km ほどの深部において形成された可能性が高い。ガスが長距離移動する上で必要な通路としては、確認されたガスの湧出孔の分布が島の東側に沿って49カ所にのぼる (山城ほか, 2006) ことも考えると、島の東側に沿って地質構造の弱線が存在しており、ガスの通路として働いている可能性が考えられる。周辺の古宇利島に見られる海岸段丘 (山本ほか, 2005) に伴って形成された断層の存在も十分考えられ、仏像構造線に対比される名護断層 (Konishi, 1963) も近くを通っていることから、こういった断層が地下深部とつながっている可能性は十分考えられる。また、本部半島周辺で採取された粘板岩には、有機炭素が0.4%前後含まれており (本島・牧野, 1965)、こういった有機物が地下4 km 付近にも分布している可能性が考えられる。

以上のことから、屋我地島沿岸の湧出ガスの根源岩は、基盤である本部層群であると考えられ、断層などを通して湧出しているであろうと考えられる。実際、天然ガスの第一次調査の時から、北部名護付近の古生層中の粘板岩は天然ガスの根源岩として挙げられていたが、資源としての見込みは期待されていなかった経緯がある (本島・牧野, 1965)。古生代の地層が天然ガスを生産する例は、日本本土においても四国でわずかに見られるに過ぎない (本島ほか, 1962)。このことから、基盤が根源岩となりうる可能性については、今後さらに詳しく調べる必要がある。

## 7. ま と め

本研究では、屋我地島沿岸において湧出するガス中のガス組成及びヘリウム同位体比、炭化水素の炭素及び水素同位体比を調べた。これらのデータから、地下4 km 付近の海洋性起源の有機物が熱分解して形成されたメタン主体の天然ガスが、屋我地島東方に推定される地質構造の弱線に沿って長距離移動した後に、屋



我地島沿岸から湧出している可能性が示唆された。このような沖縄本島の地下深部に分布する天然ガスについて、全体的な量や根源岩に関する情報はいまだに十分とは言えない。こういった分布量や起源・移動経路などに関する情報を積み重ねてゆくことが、最終的に地球規模のガスの収支の見直しにつながってゆくものと考えられる。今後、本研究と同様のデータセットを揃え、分布している天然ガス相互の関連や根源岩となり得る有機物の分布に関する情報をさらに詳しく得る必要がある。また、重い炭化水素の炭素同位体比には、微生物活動の影響が見られた。こういった地下生物圏と天然ガスの関わりについて、今後は微生物学的手法も取り入れて明らかにしてゆく必要がある。

## 謝 辞

本論文は、本田龍太郎の修士論文を基に書かれている。その主査を途中まで引き受けてくださった大出茂教授、副査として貴重な助言を下された新城竜一教授には感謝の意を表す。大森保琉球大学名誉教授には代々当大学理学部化学科分析化学講座が研究してきたフィールドについての情報を伝授していただいた。本研究は、琉球大学国際サンゴ礁研究教育ハブ形成プロジェクト「一地球環境変動とサンゴ礁—島嶼系の動態—」からの研究助成を受けて行われた。これらの方々に、この場を借りて御礼の意を表す。

## 引用文献

- 相場惇一・関谷英一 (1979) 南西諸島周辺海域の堆積盆地の分布と性格. 石油技術協会誌, **44**, 329-340.
- Aldrich, L. T. and Nier, A. O. (1946) The Abundance of He<sup>3</sup> in Atmospheric and Well Helium. *Physical Review*, **70**, 983-984.
- Aldrich, L. T. and Nier, A. O. (1948) The Occurrence of He<sup>3</sup> in Natural Sources of Helium. *Physical Review*, **74**, 1590-1594.
- Barker, C. E. (1988) Geothermics of petroleum systems: Implication of the stabilization of kerogen thermal maturation after a geologically brief heating duration at peak temperature. *The Bulletin of United States Geological Survey*, **1870**, 26-29.
- Bernard, B. B., Brooks, J. M. and Sackett, W. M. (1978) Light Hydrocarbons in Recent Texas Continental Shelf and Slope Sediments. *Journal of Geophysical Research*, **83**, 4053-4061.
- Berner, U. and Faber, E. (1996) Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis. *Organic Geochemistry*, **24**, 947-955.
- Chappelaz, J., Blunier, T., Raynaud, D., Barnola, J. M., Schwander, J. and Stauffer, B. (1993) Synchronous changes in atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland Climate between 40 and 8 kyr bp. *Nature*, **366**, 443-445.
- Coleman, D. D., Risatti, J. B. and Schoell, M. (1981) Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 1033-1037.
- Craig, H., Lupton, J. E. and Horibe, Y. (1978) A mantle helium component in Circum-Pacific volcanic gases: Hakone, the Marianas. and Mt. Lassen. In: *Terrestrial Rare Gases* (eds. E. C. Alexander and M. Ozima), 3-16, Japan Science Society Press.
- 大四雅弘・林正雄・加藤祐三 (1986) 琉球列島産新生代酸性貫入岩類のフィッショントラック年代. 岩石鉱物鉱床学会誌, **81**, 324-332.
- Deines, P. (1980) The isotope composition of reduced organic carbon. In: *Handbook of environmental isotope geochemistry, The terrestrial environment, Part A 1* (eds. P. Fritz and J. C. Fontes), Elsevier, pp. 329-406.
- Denman, K. L., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P. M., Dickinson, R. E., Hauglustaine, D., Heinze, C., Holland, E., Jacob, D., Lohmann, U., Ramachandran, S., da Silva Dias, P. L., Wofsy, S. C. and Zhang, X. (2007) Climate change 2007: the physical science basis. In: *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (eds. S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor and H. L. Miller), Chapter 7, Cambridge University Press.
- Etiopie, G. (2009) Natural emissions of methane from geological seepage in Europe. *Atmospheric Environment*, **43**, 1430-1443.
- Etiopie, G. and Milkov, A. V. (2004) A new estimate of global methane flux from onshore and shallow submarine mud volcanoes to the atmosphere. *Environmental Geology*, **46**, 997-1002.
- Etiopie, G. and Klusman, R. W. (2010) Microseepage in drylands: Flux and implications in the global atmospheric source/sink budget of methane. *Global and Planetary Change*, **72**, 265-274.
- Etiopie, G., Fridriksson, T., Italiano, F., Winiwarter, W. and Theloke, J. (2007) Natural emissions of methane from geothermal and volcanic sources in Europe. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **165**, 76-86.
- Fuex, A. N. (1980) Experimental evidence against an appreciable isotopic fractionation of methane during migration. In: *Advances in Organic Geochemistry 1979* (eds. A. G. Douglas and J. R. Maxwell), pp. 725-732, Pergamon Press.
- 藤倉克則・藤原義弘・石橋純一郎・片岡聡・小松徹史・前澤優子・牧陽之助・宮崎淳一・三宅裕志・岡本和洋・土田真二・Toth, L. G.・大越健嗣・山口寿之・山本啓之・山中寿朗・渡部元・渡部裕美・Zielinski, S.・加藤憲二 (2001)

- 沖縄トラフ第四与那国海丘と鳩間海丘における「しんかい2000」システムによる熱水生態系調査報告. *JAMSTEC 深海研究*, **19**, 141-154.
- 藤田宏 (1980) 本部半島の先第三系基盤岩類. 琉球列島の地質学的研究, **5**, 1-20.
- 福田理・本島公司・井島信五郎・木野義人・鈴木泰輔・小川健三・須田芳朗・清水道也・井上正文・後藤隼次・牧真一・名取博夫・粕武 (1969) 第4次沖縄天然ガス資源調査・研究概報. 地質調査所月報, **20**, 101-124.
- 福田理・本島公司・井島信五郎・大山桂・藤井紀之・佐藤良昭・植田芳郎・鈴木泰輔・影山邦夫・名取博夫・高木慎一郎・田中信一・小川健三・須田芳朗・岡重文・石橋嘉一・加藤完・藤貫正・川野昌樹・永田松三・比留川貴・伊藤司郎・村上正・石田正夫・村瀬正 (1970) 第5次沖縄天然ガス資源調査・研究概要. 地質調査所月報, **21**, 627-672.
- Hood, A., Gutzjahr, C. C. M. and Heacock, R. L. (1975) Organic metamorphism and the generation of petroleum. *AAPG Bulletin*, **59**, 986-996.
- Hooker, P. J., O'Nions, R. K. and Oxburgh, E. R. (1985) Helium isotopes in North Sea gas fields and the Rhine rift. *Nature*, **318**, 273-275.
- Kamenskiy, I. L., Yakutseni, V. P., Mamyrin, B. A., Anljfriyev, S. G. and Tolstikhin, I. N. (1971) Helium isotopes in nature. *Geochemistry International*, **8**, 575-589.
- Kamenskiy, I. L., Lobkov, V. A., Prasolov, E. M., Beskrovnyy, N. S., Kudryavtseva, E. L., Anufriyev, G. S. and Pavlov, V. P. (1976) Components of the upper mantle in the volcanic gases of Kamchatka (according to He, Ne, Ar. and C isotopy). *Geochemistry International*, **13**, 35-48.
- 金原啓司・長谷川功 (2005) 日本温泉・鉱泉分布図及び一覧 (第2版). 産業技術総合研究所地質調査総合センター, 数値地質図.
- 兼島清 (1959) 琉球の天然ガス. 天然ガス, **2**.
- 加藤進・本多孝安・大見謝恒慈路 (2012) 沖縄県南城 R1 の石油地質. 石油技術協会誌, **77**, 86-95.
- Komatsu, D. D., Tsunogai, U., Yamaguchi, J. and Nakagawa, F. (2005) A selective unsaturated hydrocarbon subtraction technique for stable carbon isotopic analysis of atmospheric methyl chloride, methyl bromide, and C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> saturated hydrocarbons using continuous-flow isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **19**, 477-483.
- Konishi, K. (1963) Pre-Miocene basement complex of Okinawa and the tectonic belt. *Science reports of Kanazawa University*, **8**, 569-602.
- 小西健二 (1965) 琉球列島 (南西諸島) の構造区分. 地質学雑誌, **71**, 437-457.
- Kvenvolden, K. A. and Rogers, B. W. (2005) Gaia's breath-global methane exhalations. *Marine and Petroleum Geology*, **22**, 579-590.
- Lashof, D. A. and Ahuja, D. R. (1990) Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming. *Nature*, **344**, 529-531.
- Lelieveld, J., Crutzen, P. J. and Brühl, C. (1993) Climate effects of atmospheric methane. *Chemosphere*, **26**, 739-768.
- Lelieveld, J., Crutzen, P. J. and Dentener, F. J. (1998) Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus*, **50B**, 128-150.
- Lupton, J. E. (1983) Terrestrial inert gases: Isotope tracer studies and clues to primordial components in the mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **11**, 371-414.
- 牧野登喜男・福田理 (1970) 第3次沖縄天然ガス資源調査・研究報告 (その5) —試験井の目的および位置選定について—. 地質調査所月報, **21**, 475-476.
- Mamyrin, B. A. and Tolstikhin, I. N. (1984) *Helium isotopes in Nature*. Elsevier, 273 pp.
- 松本剛・木下正高・中村衛・Sibuet, J. -C.・李昭興・許坤樹・大森保・新城竜一・橋本結・細谷慎一・今村牧子・伊藤誠・佃 薫・八木秀憲・館川恵子・加賀谷一茶・外窪周子・岡田卓也・木村政昭 (2001) 沖縄トラフ西端部における火山・熱水活動と中軸の「セグメント化」—「よこすか」・「しんかい6500」による“Lequios”航海成果速報—. *JAMSTEC 深海研究*, **19**, 95-107.
- Mazzini, A., Etiope, G. and Svensen, H. (2012) A new hydrothermal scenario for the 2006 Lusi eruption, Indonesia. Insights from gas geochemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, **317-318**, 305-318.
- 本島公司・牧野登喜男 (1965) 琉球の天然ガス資源. 地質調査所月報, **16**, 193-216.
- 本島公司・永田松三 (1971) コア・ガスの垂直分布と炭化水素鉱床の特性—沖縄本島南部のガス田の例—. 地質調査所月報, **22**, 61-69.
- 本島公司・柴田賢・米谷宏・中井信之 (1962) 古期岩層のメタンガスについて. 地質調査所月報, **13**, 733-741.
- 永田松三・山城充真・粕武・本島公司 (1973) 沖縄県天然ガス3号試験井コアのガスおよび有機物の垂直分布. 地質調査所月報, **24**, 339-347.
- O'Leary, M. H. (1981) Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry*, **20**, 553-567.
- Poreda, R. J., Jenden, P. D., Kaplan, I. R. and Craig, H. (1986) Mantle helium in Sacramento basin natural gas wells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 2847-2853.
- Prather, M., and Ehhalt, D. (2001) Atmospheric chemistry and greenhouse gases, in climate change 2001: the scientific basis. In: *Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (eds. J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Nogeur, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C. A. Johnson), 239-287, Cambridge University Press.
- Quigley, T. M. and Mackenzie, A. S. (1988) The temperatures of oil and gas formation in the sub-surface. *Nature*, **333**, 549-552.
- Rice, D. D. and Claypool, G. E. (1981) Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas. *AAPG Bulletin*, **65**, 5-25.

- Sackett, W. M. and Thompson, R. R. (1963) Isotopic organic carbon composition of recent continental derived clastic sediments of the eastern Gulf Coast, Gulf of Mexico. *AAPG Bulletin*, **47**, 525–528.
- Sage, R. F. (2001) Environmental and Evolutionary Preconditions for the Origin and Diversification of the C<sub>1</sub> Photosynthetic Syndrome. *Plant Biology*, **3**, 202–213.
- Sakata, S. (1991) Carbon isotope geochemistry of natural gases from the Green Tuff Basin, Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1395–1405.
- 坂田将・高橋誠・猪狩俊一郎・松久幸敬・星野一男 (1996) 火山性貯留岩に集積する天然ガスの炭化水素の起源に関する地球化学的研究. 地質調査所月報, **47**, 619–642.
- Sano, Y. and Wakita, H. (1985) Geographical distribution of <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratios in Japan: Implications for arc tectonics and incipient magmatism. *Journal of Geophysical Research*, **90**, 8729–8741.
- Sano, Y. and Wakita, H. (1987) Helium isotopes and heat flow on the ocean floor. *Chemical Geology*, **66**, 217–226.
- Schimel, D., Alves, D., Enting, I., Heimann, M., Joos, F., Raynaud, D., Wigley, T., Prather, M., Derwent, R., Ehhalt, D., Fraser, P., Sanhueza, E., Zhou, X., Jonas, P., Charlson, R., Rodhe, H., Sadasivan, S., Shine, K. P., Fouquart, Y., Ramaswamy, V., Solomon, S., Srinivasan, J., Albritton, D., Derwent, R., Isaksen, I., Lal, M. and Wuebbles, D. (1996) Radiative Forcing of Climate Change, in Climate Change 1995. In: *The Science of Climate Change* (eds. J. T. Houghton, L. G. Meira Filho, B. A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg, and K. Maskell), 65–131, Cambridge University Press.
- Schoell, M. (1983) Genetic characterization of natural gases. *AAPG Bulletin*, **67**, 2225–2238.
- Schoell, M. (1988) Multiple origins of methane in the Earth. *Chemical Geology*, **71**, 1–10.
- Stahl, W. J. and Carey, B. D., Jr. (1975) Source-rock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Val Verde and Delaware basins, West Texas. *Chemical Geology*, **16**, 257–267.
- 角清愛 (1982) 温泉放熱量分布図 (400万分の1). 日本地質アトラス, pp. 98–101.
- Sweeney, J. and Burnham, A. K. (1990) Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG Bulletin*, **74**, 1559–1570.
- 高見美智夫・竹村理佐・西村祐二郎・小島央彦 (1999) 中琉球弧, 沖縄諸島のジュラ紀–白亜紀古世付加コンプレックスにおける海洋プレート層序の復元とユニット区分. 地質学雑誌, **105**, 866–880.
- Tsunogai, U., Yoshida, N., Ishibashi, J. and Gamo, T. (2000) Carbon isotopic distribution of methane in deep-sea hydrothermal plume, Myojin Knoll Caldera, Izu-Bonin arc: implications for microbial methane oxidation in the oceans and applications to heat flux estimation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 2439–2452.
- Urabe, A., Tominaga, T., Nakamura, Y. and Wakita, H. (1985) Chemical compositions of natural gases in Japan. *Geochemical Journal*, **19**, 11–25.
- Wakita, H. and Sano, Y. (1983) <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratios in CH<sub>4</sub>-rich natural gases suggest magmatic origin. *Nature*, **305**, 792–794.
- Wakita, H., Sano, Y., Urabe, A. and Nakamura, Y. (1990) Origin of methane-rich natural gas in Japan: formation of gas fields due to large-scale submarine volcanism. *Applied Geochemistry*, **5**, 263–278.
- 渡辺一樹 (1999) 沖縄トラフ南部, 鳩間海丘の海底熱水活動. しんかいシンポジウム, 海洋科学技術センター.
- Whiticar, M. J. (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, **161**, 291–314.
- Whiticar, M. J. (2000) Can stable isotopes and global budgets be used to constrain atmospheric methane budgets? In: *Atmospheric methane: It's role in the global environment* (ed. M. A. K. Khalil), 63–85, Springer.
- Whiticar, M. J., Faber, E. and Schoell, M. (1986) Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO<sub>2</sub> reduction vs. acetate fermentation—Isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 693–709.
- 山本和幸・井龍康文・中川洋・佐藤時幸・松田博貴 (2003) 沖縄本島, 本部半島基部に分布する上部新生界層序の再検討—呉我礫層・仲尾次砂層の層学的位置について—. 第四紀研究, **42**, 279–294.
- 山本和幸・井龍康文・佐藤時幸・阿部栄一 (2005) 沖縄本島本部半島北部に分布する琉球層群の層序. 地質学雑誌, **111**, 527–546.
- 山城秀之 (2006) サンゴ礁性海底岩盤から噴出するメタンに関する研究. 財団法人住友財団助成金研究成果報告書.
- 山城秀之・山岸光 (2006) 沖縄県名護市屋我地島済井出海岸沖のウフ島に棲息しているドバトについて. 名桜大学総合研究所紀要, **8**, 7–11.
- 山城秀之・多和田真樹・山岸光・多田千佳 (2006) 沖縄県名護市屋我地島済井出海岸沖, ウフ島周辺の海底から得られた気体について. 名桜大学総合研究所紀要, **8**, 43–46.
- 矢野雄策・田中明子・高橋正明・大久保泰邦・笹田政克・梅田浩司・中司昇・秋田藤夫 (1999) 日本地温勾配図 (300万分の1). 地質調査所.
- Zhu, Y. N., Shi, B. Q. and Fang, C. B. (2000) The isotopic compositions of molecular nitrogen: implications on their origins in natural gas accumulations. *Chemical Geology*, **164**, 321–330.