

2009年度日本地球化学会奨励賞受賞記念論文

海底熱水系における水—岩石反応の地球化学

中 村 謙太郎*

(2011年7月21日受付, 2011年12月29日受理)

**Geochemistry of water-rock interactions in
seafloor hydrothermal systems**

Kentaro NAKAMURA*

* Precambrian Ecosystem Laboratory (PEL),
Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC)
2-15 Natsushima, Yokosuka, Kanagawa 237-0061, Japan

Seafloor hydrothermal systems are known to play a major role in elemental exchange between ocean and crust through the interactions of circulating seawater with oceanic crust at various temperatures. It has been recognized that the seafloor hydrothermal activity significantly affects not only the ocean chemistry but also subduction zone magmatisms, mantle composition, and activity of chemolithoautotrophic microorganisms in hydrothermal vents. Therefore, elucidating the elemental behavior during hydrothermal reactions between ocean and crust is important to understand chemical evolution of ocean, crust, mantle, and life on Earth. Hydrothermally altered rock is a key product of the seafloor hydrothermal reactions, providing important information of the chemical exchange processes in the seafloor hydrothermal systems. In this paper, I summarized geochemical studies on (1) altered mid-ocean ridge basalt (MORB) from the Southwest Indian Ridge in the Indian Ocean, (2) altered greenstones from the Archean Pilbara Craton in Western Australia, and (3) altered ultramafic rocks from the Central Indian Ridge in the Indian Ocean.

The results of the investigations on the Indian Ocean MORB clarified the elemental behavior between oceanic crust and circulating seawater during hydrothermal alteration of oceanic crust in modern seafloor hydrothermal systems. On the other hand, the Archean seafloor altered greenstones from the Pilbara Craton showed quite different elemental behavior during seafloor hydrothermal alteration, reflecting the difference in chemical compositions of atmosphere and ocean between modern and the Archean Earth. Moreover, studies on altered ultramafic rocks from Central Indian Ridge revealed that ultramafic rocks presented in oceanic crust as a minor component have a significant impact on hydrothermal fluid chemistry, especially H_2 concentrations. This, in turn, affects biological activity at seafloor hydrothermal vents. Results of these studies on seafloor hydrothermal systems, as well as my recent investigations, portrayed geochemical relationships among ocean, crust, and life, providing important insights into co-evolution of Earth and life throughout the Earth's history.

Key words: Seafloor hydrothermal system, Fluid-rock interaction, Elemental behavior, MORB, Archean greenstone, Ultramafic rocks

* 独立行政法人海洋研究開発機構プレカンブリアンエ
コシステムラボユニット
〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15

1. はじめに

大洋底における熱水活動は、1960年代に海嶺における熱流量測定値が理論値と一致しないことが指摘されたことから (LePichon and Langseth, 1969), 1970年代のはじめにはその存在が予測されていた (Lister, 1972)。そして、1977年にアメリカの潜水調査船「アルビン」号によってガラパゴス海嶺86°W地点で行なわれた調査により、はじめて最高温度17°Cの低温熱水の噴出が発見された (Corliss *et al.*, 1979)。翌1978年には、東太平洋海膨21°Nに調査地点を移して行なわれた新たな調査により、海底に熱水起源の硫化物が確認され (Hekinian *et al.*, 1980), さらにその翌年には同じく東太平洋海膨21°N 海域において、最高温度350°Cという高温の熱水噴出がはじめて発見された (Spiess *et al.*, 1980)。その後1980年代には、島弧―背弧系の拡大軸を含めた多くの地点において相次いで熱水活動が発見されるようになり (Ishibashi and Urabe, 1995; Von Damm, 1995), 大洋底における熱水活動は普遍的な現象であることが広く認識されるようになった。

海底熱水系では、海洋地殻に浸み込んだ海水がマグマによって熱せられ、周囲の岩石との反応によってその組成を変化させた後、海底面から噴出している (Fig. 1)。すなわち、海底熱水系は海洋と固体地球との間の物質のやりとりが起こる場であるとみなす事ができる。これまでに、熱水の化学組成に関する研究から、その海洋組成に対する影響を定量的に求める試

みが多く行われており、その結果それまで河川からの流入と海水からの堆積作用によってバランスが保たれていると考えられてきた海洋の化学組成に、熱水循環系による物質の循環が関与していることが明らかとなっている (例えば, Edmond *et al.*, 1979, 1982; Von Damm *et al.*, 1985a, b; Elderfield and Schultz, 1996)。また海底熱水系は、太陽の光がまったく届かない深海底に存在しているにも関わらず、多様な生物が生息するという驚くべき特徴も持っている (Ramirez-Llodra *et al.*, 2007)。この熱水生態系は、光合成生物による一次生産に依存する多くの表層生態系とは異なり、熱水に含まれる還元物質から化学エネルギーを取り出すことのできる化学合成微生物を一次生産者とする生態系であることがわかっている (Takai *et al.*, 2006a)。このような深海底熱水活動域に生育する好熱性の化学合成微生物は、リボゾーマルRNA等の分子進化系統樹において最古の系統であることが示唆されているほか (Woese and Fox, 1977), 熱水循環を模した実験系においては、たんぱく質や核酸の前駆体であるアミノ酸やヌクレオチドが無機合成されることが確認されている (Yanagawa and Kojima, 1985; Imai *et al.*, 1999)。そのため、海底熱水系は地球における生命の誕生および初期進化の場としても、有力な候補であると考えられている。

海底熱水系における物質の出入りを考える上で、熱水と共に水―岩石反応の重要な手掛かりとなるのが変質岩である。もちろん、現在活動している熱水系での物質の挙動・収支を研究する上で、海底から噴出する

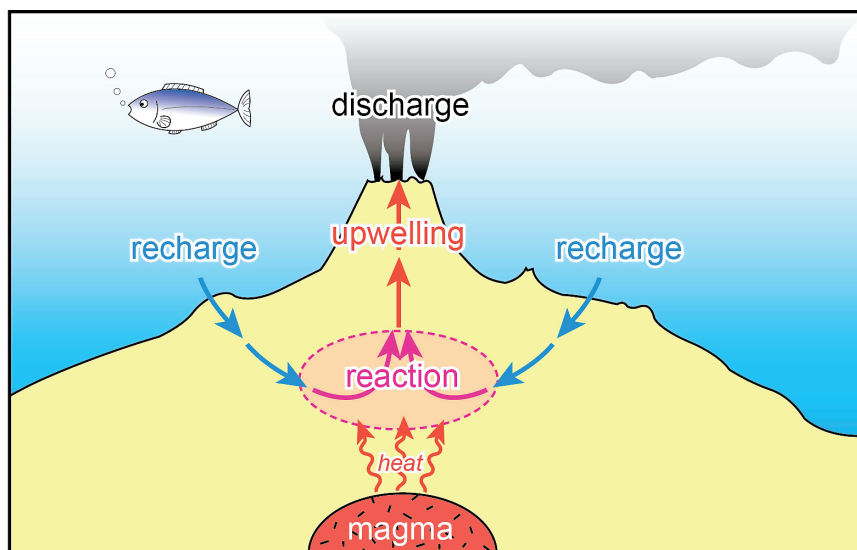


Fig. 1 Schematic drawing of a typical seafloor hydrothermal circulation system.

熱水の化学組成や流量を調べるのが最も直接的で簡単な方法であることに異論はない。しかしながら、熱水を直接観察するという手法は、過去の熱水系を扱おうとする場合には有効ではなく、そのような場合には熱水変質岩の地球化学的な解析が有効な手段となる。このような変質岩から熱水活動による物質の出入りを解明しようという試みは、深海掘削計画 (DSDP/ODP) の進展に伴って幾つか行われており、多くの興味深い知見をもたらしている (Staudigel *et al.*, 1981, 1995, 1996; Hart and Staudigel, 1982; Alt and Teagle, 1999; Alt, 2003; Teagle *et al.*, 2003)。さらに、変質によってその組成を改変された海洋地殻は、沈み込みの際に水とともに元素をウェッジマントルに放出し、島弧マグマの組成に大きな影響を与えるだけでなく (例えば, Ishikawa and Nakamura, 1994; Tatsumi, 2003; Nakamura and Iwamori, 2009), 残りのスラブはさらにマントルへと沈み込み、その組成にも影響を与えると考えられている (Hofmann and White, 1982; Rehkämper and Hofmann, 1997; Tatsumi, 2003)。そのため、海底熱水系における地殻と海洋の間の元素挙動を理解することは、海洋や生命のみならず、大陸地殻やマントルの進化を知る上でも重要なテーマの一つであると言える。

私がこのような海底熱水変質岩を研究対象とすることになったきっかけは、卒論のテーマを選ぶ際に指導教官の加藤泰浩先生から「変質岩が面白いからやってみなさい」と言われたから、という極めて単純なものである。当時、加藤先生はオーストラリアにおいて太古代および原生代の縞状鉄鉱層の研究をされていた。その際に、縞状鉄鉱層の基盤の枕状玄武岩が強く変質していることに気付き、その意味するところを知りたいと考え、変質岩の研究をはじめたところであった。私の研究も、そんな加藤先生の研究構想の一端を担うものとして、スタートしたのである。本稿では、卒論以来私が取り組んできた (1) 南西インド洋海嶺熱水変質岩を用いた現世海嶺熱水系の研究, (2) 西オーストラリア・ビルバラ地塊の熱水変質玄武岩を用いた太古代海底熱水系の研究, そして (3) 中央インド洋海嶺の熱水変質トロクトライトを用いた超マフィック岩ホスト熱水系の研究について紹介させて頂き、海底熱水系における水—岩石反応の化学システマティクスを概観してみたいと思う。

2. インド洋中央海嶺に見る現世の海底熱水変質

私の変質岩研究は、「過去の熱水系を知るためには、まず現在の熱水系における水—岩石反応 (モダンアナログ) を知る必要がある」という加藤先生の方針にしたがって、現世の海底から採取された熱水変質岩を研究することからはじまった。最初の研究となったのは、インド洋中央海嶺より採取された変質岩試料の解析であった。以下に、その研究の内容を紹介させて頂く。なお、この研究の詳細は、中村ほか (1999), 中村 (2001), Nakamura *et al.* (2007) にて公表されている。

研究に用いた変質岩試料は、東京大学海洋研究所の研究調査船白鳳丸の KH93-3 航海によって、南西インド洋海嶺の第一セグメントからドレッジされたものである (Fig. 2) (Fujii *et al.*, 1995)。このドレッジは、ロドリゲス三重会合点から西南西に約 35 km の地点において、中軸谷北側斜面の比高 1,500 m, 平均傾斜約 30° の急峻な断層崖を、下位から上位へ向かって連続的に行われた。南西インド洋海嶺の第一セグメントは、マグマ活動を伴わずにテクトニックに拡大していると考えられるため (Honscho *et al.*, 1996), 断層崖には海洋地殻の上部～中部の断面が露出している可能性が高く、このような 1 回のドレッジでそれらの海洋地殻構成岩石の連続的な採取が期待された。

2.1 ドレッジ試料の岩石学的特徴

ドレッジによって採取された試料には、新鮮な岩石と変質した岩石とが混在していた。これらの試料について肉眼および鏡下観察による変質タイプの違いをもとに、(1) 変質鉱物をほとんど含まない新鮮な試料 (F-type), (2) 低温の変質作用による粘土鉱物および鉄水酸化物の出現を特徴とする試料 (L-type), そして (3) 高温変質作用による緑泥石化が顕著な試料 (H-type) の 3 つのグループに分類を行った。

変質鉱物をほとんど含まない F-type 試料は優黒色を呈し、岩石の周囲にはしばしばガラス質な急冷縁が認められる。すべての試料において斑晶鉱物として斜長石とカンラン石が存在し、石基は斜長石、カンラン石、単斜輝石、ガラス、不透明鉱物からなっている。一方、L-type の試料は灰色から暗灰色を呈し、一部の試料の表面は褐色に変色している。このタイプの岩石には、変質鉱物として石基部の空隙や、斑晶鉱物の裂開に沿ってしばしばセラドナイト、サポナイト、Fe

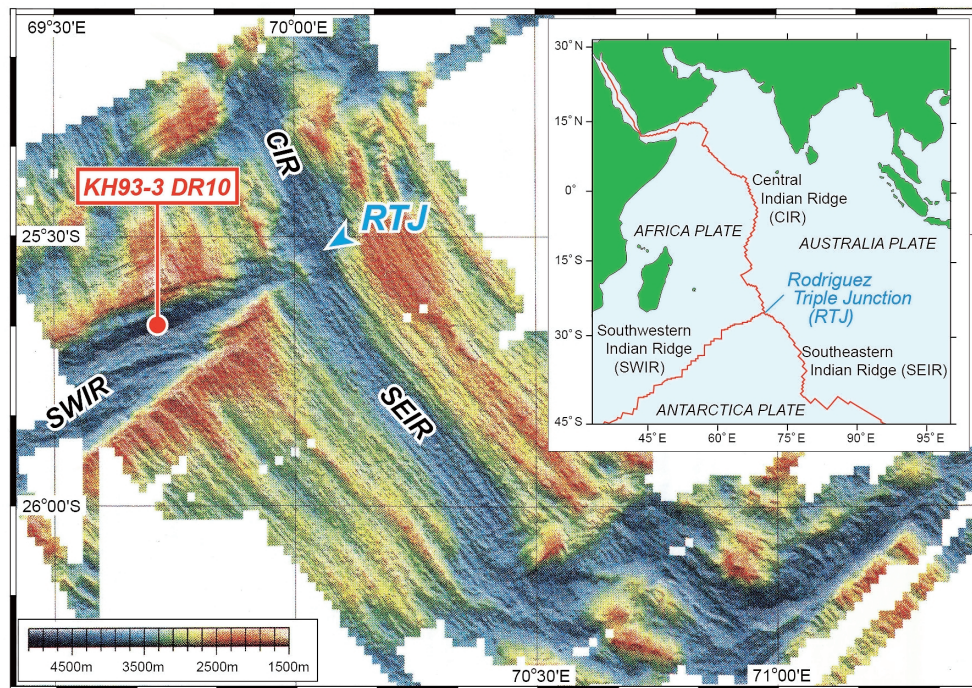


Fig. 2 SeaBeam bathymetric map showing location of the dredge site KH93-3 DR10 (after Tamaki and Fujimoto, 1995).

-oxyhydroxide が認められる (Fig. 3a)。また、一部の試料では斑晶のカンラン石がサポナイトによって置換されているのが観察される (Fig. 3b)。これらの二次鉱物の出現は、L-type の試料が海洋底風化作用を含む低温の変質作用 ($<150^{\circ}\text{C}$) を受けていることを示している (Alt *et al.*, 1986; Teagle *et al.*, 1996; Hunter *et al.*, 1999; Talbi and Honnorez, 2003)。

H-type の試料は、高温の熱水変質による強い緑泥石化を受けて暗緑色から淡緑色を呈しており、多くの試料には肉眼で黄鉄鉱が確認できる。斑晶鉱物のカンラン石は、多くが緑泥石によって置換されており、斜長石斑晶も一部曹長石化している (Fig. 3c)。石基の変質はより強く、カンラン石や単斜輝石の残存する試料は少ない。またこのタイプには、粗粒でガラスを含まないオフィティック組織を呈するドレイト試料が、47試料のうち半数近い20試料で認められた (Fig. 3d)。H-type の試料には、緑泥石に伴ってしばしばアクチノ閃石が観察されるほか、石英の細脈が認められる試料 (15試料) や、緑簾石の細脈が認められる試料 (5試料) も存在する。炭酸塩鉱物は3試料で石基の微細な空隙や鉱物粒間に極く少量認められるだけであった。H-type の試料にはまた、黄鉄鉱と閃亜鉛鉱を主とした硫化鉱物が普遍的に認められるほ

か、黄銅鉱を多く含んだハイアロクラスタイトも採取されている。

2.2 ドレッジ試料の化学的特徴

変質している L-type と H-type の化学組成を新鮮な F-type と比較した図を Fig. 4 に示す。L-type の試料には、多くの元素について F-type からの明瞭な変化は認められないが、K, Rb, U のみには顕著な付加が認められる (Fig. 4a)。K の付加は、変質によって K に富むセラドナイトが脈や空隙に晶出していることに対応している。また、Rb の付加はこのセラドナイトの晶出に伴って K と共に濃集したものである。セラドナイトの晶出とそれに伴う K の濃集は、海洋底風化を受けた海洋地殻最上部に典型的な特徴である (Robinson *et al.*, 1977; Humphris *et al.*, 1980; Mevel, 1980; Pertsev and Rusinov, 1980; Alt *et al.*, 1986; Laverne *et al.*, 1996)。

海洋地殻の低温変質によって U が濃集すること、古くから知られている (Bloch, 1980; Hart and Staudigel, 1982)。海底の低温変質玄武岩への U の濃集原因について Staudigel *et al.* (1996) は、炭酸塩鉱物がホストとなっていると指摘している。しかし、本研究試料はほとんど炭酸塩鉱物を含んでおらず、炭酸塩鉱物が U のホストになっているとは考えられな

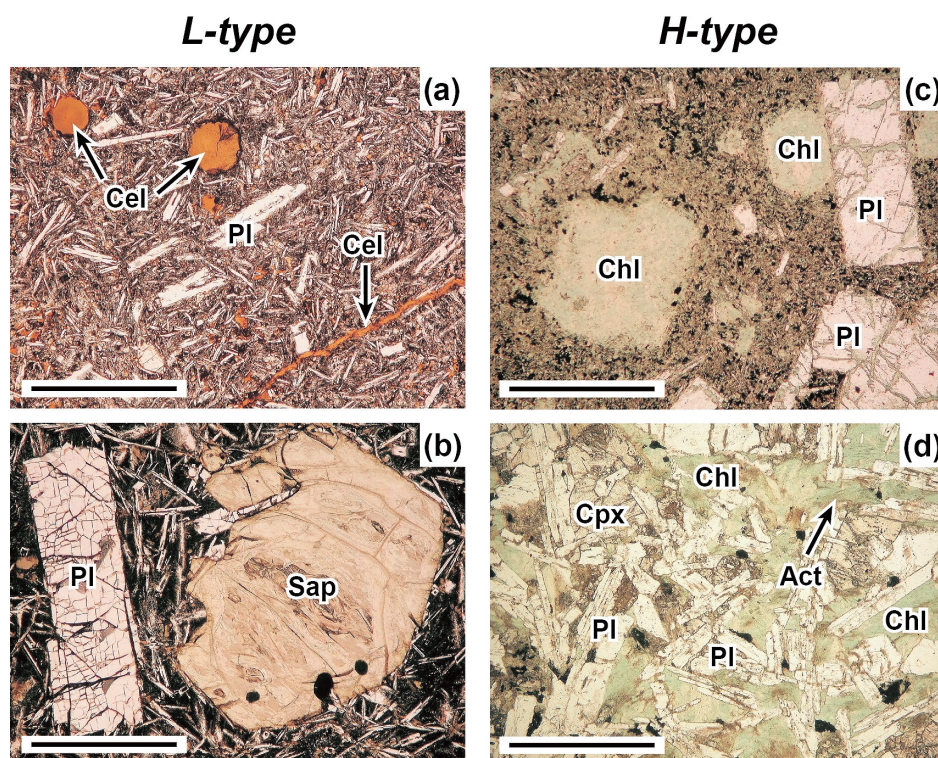


Fig. 3 Photomicrographs of basalt and dolerite samples (after Nakamura *et al.*, 2007). (a) Celadonite filling veins and vesicles in the L-type basalt. (b) Saponite replacing olivine phenocryst in the L-type basalt. (c) Chlorite pseudomorphs after olivine phenocrysts in the H-type basalt. (d) Ophitic texture in the H-type dolerite. Mineral abbreviations: Cpx = clinopyroxene, Pl = plagioclase, Cel = celadonite, Sap = saponite, Chl = chlorite, Act = actinolite. Scale bar: 1 mm.

い。一方, Teagle *et al.* (1996) は同様の低温変質岩の U の濃集が $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ 比と関係することから, Fe-oxyhydroxide への吸着が主要な要因となっていると考察している。本研究試料にも Fe-oxyhydroxide は普遍的に出現していることから, 本研究試料の U の濃集が Fe-oxyhydroxide への吸着によるものである可能性が高いと考えられる。

H-type の試料には, L-type と比べて非常に多くの元素について増加や減少が認められる。MgO, Na_2O , MnO, Zn, Cu, U には顕著な増加が認められるのに対して, CaO, K_2O , Cr, Co, Ni, Rb, Sr, Ba は減少している (Fig. 4b)。 K_2O と Rb の減少は, L-type の傾向と反対であり, K_2O を主成分とする変質鉱物が出現しない高温変質作用では, これらの元素が溶脱されることが示される。また, Ba も K_2O , Rb とともに減少している。水—岩石反応実験によると, 変質によるこれらの元素の溶脱は 150°C 以上で特徴的に起こることが示されており (Mottl and Holland,

1978; Seyfried and Bischoff, 1979; James *et al.*, 2003), 高温変質を被っている H-type の試料にこれらの元素の顕著な溶脱が認められることと調和的である。一方, Na_2O の増加は同じく高温変質による斜長石の曹長石化に伴うものと考えられる。

MgO の濃集と CaO の減少には相関関係があり, 変質が進むほど MgO が濃集し CaO が減少するという明瞭な傾向を示す。このような MgO と CaO の相関関係は, 高温の熱水変質を被った中央海嶺玄武岩に良く見られる (Mottl and Holland, 1978; Mottl and Seyfried, 1980; Seyfried and Mottl, 1982; Mottl, 1983)。この元素組成の変化には水／岩石比が密接に関係している (Mottl, 1983)。海水と玄武岩との反応においては, Mg と Ca の溶解度の違いと安定な変質鉱物の変化を反映して, 変質時の水／岩石比が高くなればなるほど Mg に富む緑泥石のモードが増え, Ca を含む緑簾石および Ca 角閃石のモードが減る傾向がある (Fig. 5)。この水／岩石比によるモード組成と

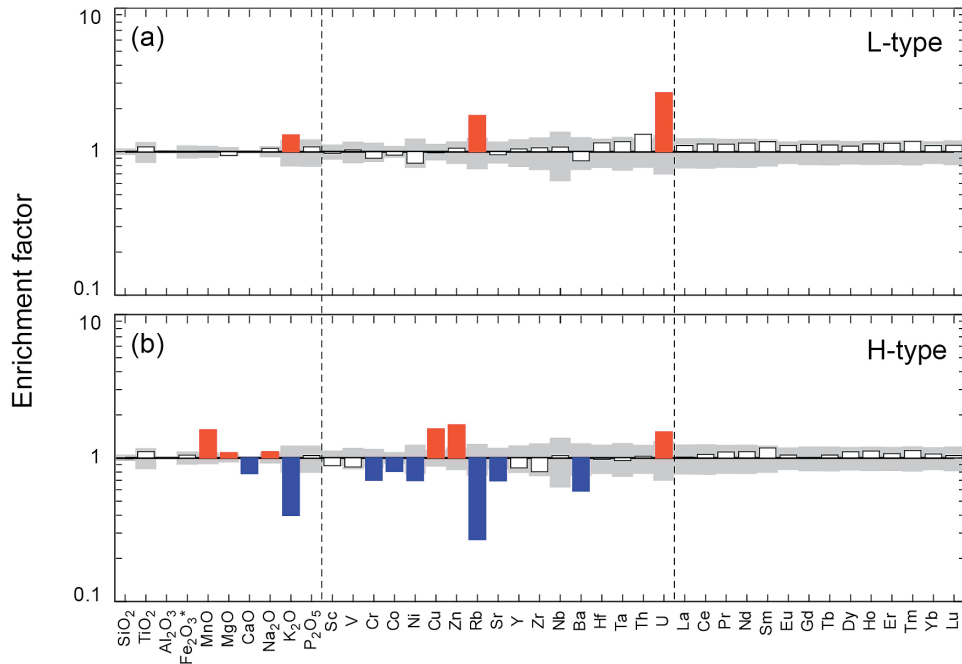


Fig. 4 Bar chart showing average enrichment factors of the L- and H-types (after Nakamura *et al.*, 2007). Values < 1 indicate depletion and *vice versa*. Gray areas represent the compositional range ($\pm 1\sigma$) of the F-type. Noticeably enriched and depleted elements that are discussed in text are highlighted as red and blue bars, respectively. Fe_2O_3^* = total iron as Fe_2O_3 .

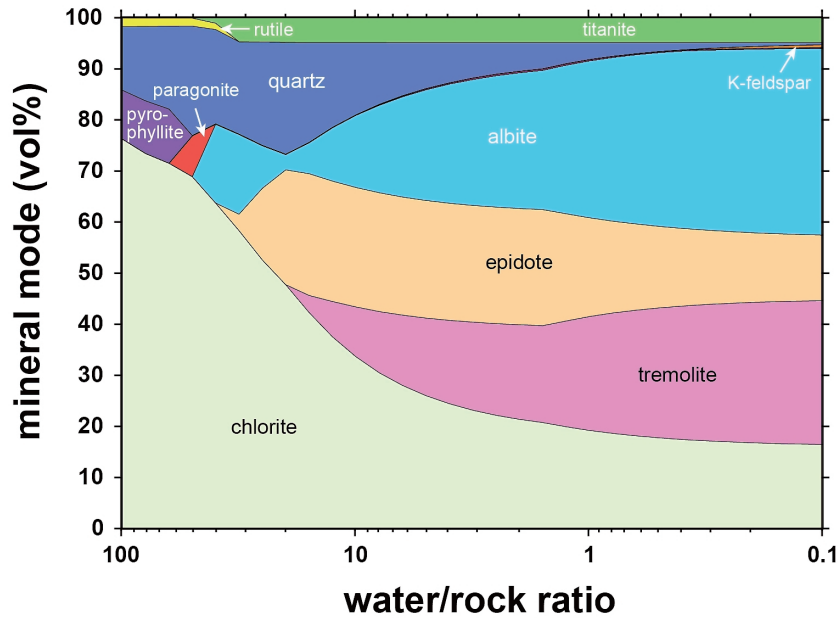


Fig. 5 Results of calculated seawater-basalt reaction at 350°C and 500 bar, showing abundance of product alteration minerals as a function of water/rock weight ratio. The mode composition of alteration minerals was corrected by removal of anhydrite to make them directly comparable to natural altered basalts from which anhydrite has typically been leached out. Calculations were performed with the aid of the computer program EQ3/6 (Wolery, 1992).

鉍物化学組成の変化が、Mg の濃集と Ca の減少という全岩化学組成の変化をもたらしていると考えられる。

Mn, Zn, Cu という重金属元素の濃集も、H-type の試料に見られる特徴的な傾向のひとつである。変質岩への Mn の濃集は、DSDP/ODP Hole 504B において報告されており、緑泥石やスメクタイトへの Mn の濃集が原因として指摘されている (Alt *et al.*, 1986, 1996)。EPMA 分析の結果から、本研究試料の緑泥石にも Mn が多く含まれる傾向があり、H-type 試料に見られる Mn の濃集が緑泥石の晶出に対応していることが示唆されている。一方、Cu と Zn の濃集は H-type の試料に認められる硫化鉍物（特に黄銅鉍と閃亜鉛鉍）の晶出によるものと考えられる。

U の濃集は、L-type と同様に H-type にも明瞭に認められる。海洋地殻への U の濃集は、これまで低温の変質作用のみによるものと考えられていた (Bloch, 1980; Hart and Staudigel, 1982)。そのため、高温変質岩である H-type にも U の濃集が認められたことは予想外の結果であり、当初は本地域特有の現象という可能性もあると考えていた。しかし、その後 Bach *et al.* (2003) が DSDP/ODP Hole 504B において高温の変質作用を被った岩石について U の濃集が認められることを報告したことで、U の濃集が海洋地殻のより深部の高温熱水変質岩にまで普遍的におよんでいる事を確信した。ただし、Bach *et al.* (2003) は Fe-oxyhydroxide の出現しない高温熱水変質岩への U 濃集の原因について明らかにしておらず、Staudigel *et al.* (1996) の指摘した炭酸塩鉍物への濃集が有り得そうだと言及するに留まっている。ここで、本研究の H-type を見てみると、L-type と同様に炭酸塩鉍物の出現はほとんど認められない。したがって、H-type についても炭酸塩鉍物への濃集という機構で U の濃集を説明することはできない。一方、近年熱水実験と熱力学シミュレーションから、高温の変質作用においても水—岩石反応による酸素分圧の低下に伴う U の溶解度の低下によって、海水から岩石への U の濃集が起こることが明らかとなっている (James *et al.*, 2003)。本研究の H-type 試料に認められる U の濃集は、このプロセスによって起こっている可能性が高いと考えられる。すなわち、海洋地殻への U の濃集機構は、(少なくとも高温変質岩に関しては) 水—岩石反応に伴う U^{6+} の還元反応と捉えることができる。

2.3 DSDP/ODP Hole 504B との対比

本研究で得られた結果について、DSDP/ODP Hole 504B との比較を行った。Hole 504B は、東太平洋のコスタ・リカ海嶺南方 200 km に位置する掘削孔で、延べ 7 回の Leg によって海洋地殻を枕状溶岩部～層状岩脈群下部まで連続的に 2,111 m 掘削されている。これまでに、海洋地殻を連続的に層状岩脈群まで掘削した深海掘削孔は、この Hole 504B と同じく東太平洋のコスタ・リカ海嶺北方で掘削された Hole 1256D (層状岩脈群到達は 2005 年: Expedition 309 Scientists, 2005) の二本のみであり、その中でも Hole 504B は現在までに詳細な岩石学および地球化学データの深度プロファイルが公表されている唯一の掘削孔である (Alt *et al.*, 1985, 1986, 1996; Bach *et al.*, 2003; Peucker-Ehrenbrink *et al.*, 2003)。

本研究試料において認められた岩石学的・化学的な特徴を、Hole 504B で得られているダウンホールバリエーションと比べると、両者が非常に良く似ていることがわかる (Fig. 6)。F-type と L-type の試料は、鏡下においてすべての試料が急冷組織を示し、ドレライトを含まないことから、枕状溶岩部の岩石であると考えられる。L-type 試料を特徴付けるセラドナイト、サポナイト、Fe-oxyhydroxide を特徴とする低温変質鉍物の組み合わせと、K, Rb, U の特徴的な濃集は Hole 504B の枕状溶岩上部に認められる化学的特徴と極めて良く一致している。一方、H-type の試料は岩脈の岩石と考えられるドレライトが半数近くを占めていることから、transition zone の岩石である可能性が高い。これらの試料には、変質鉍物として緑泥石、アクチノ閃石、緑簾石、石英、硫化鉍物という緑色片岩相の鉍物組み合わせが普遍的に認められる。これらの変質鉍物は Hole 504B において transition zone 以深で出現する変質鉍物である (Alt *et al.*, 1986, 1996)。また、H-type の試料の化学組成に特徴的な Mn, Cu, Zn といった重金属元素の濃集や、LOI, Na の増加、Ca の減少も、Hole 504B において transition zone に特徴的に認められる傾向と良く一致している。この結果から、中央インド洋の海洋地殻の変質鉍物組成および全岩化学組成の鉛直バリエーションが、東太平洋の DSDP/ODP Hole 504B のそれと極めて良く一致していることが明らかとなった。このことは、海嶺熱水変質作用による上部海洋地殻の鉍物学的・化学的改変のパターンが海洋地殻の構造（特に海洋地殻の持つ層構造）に支配されており、基本的には場所に

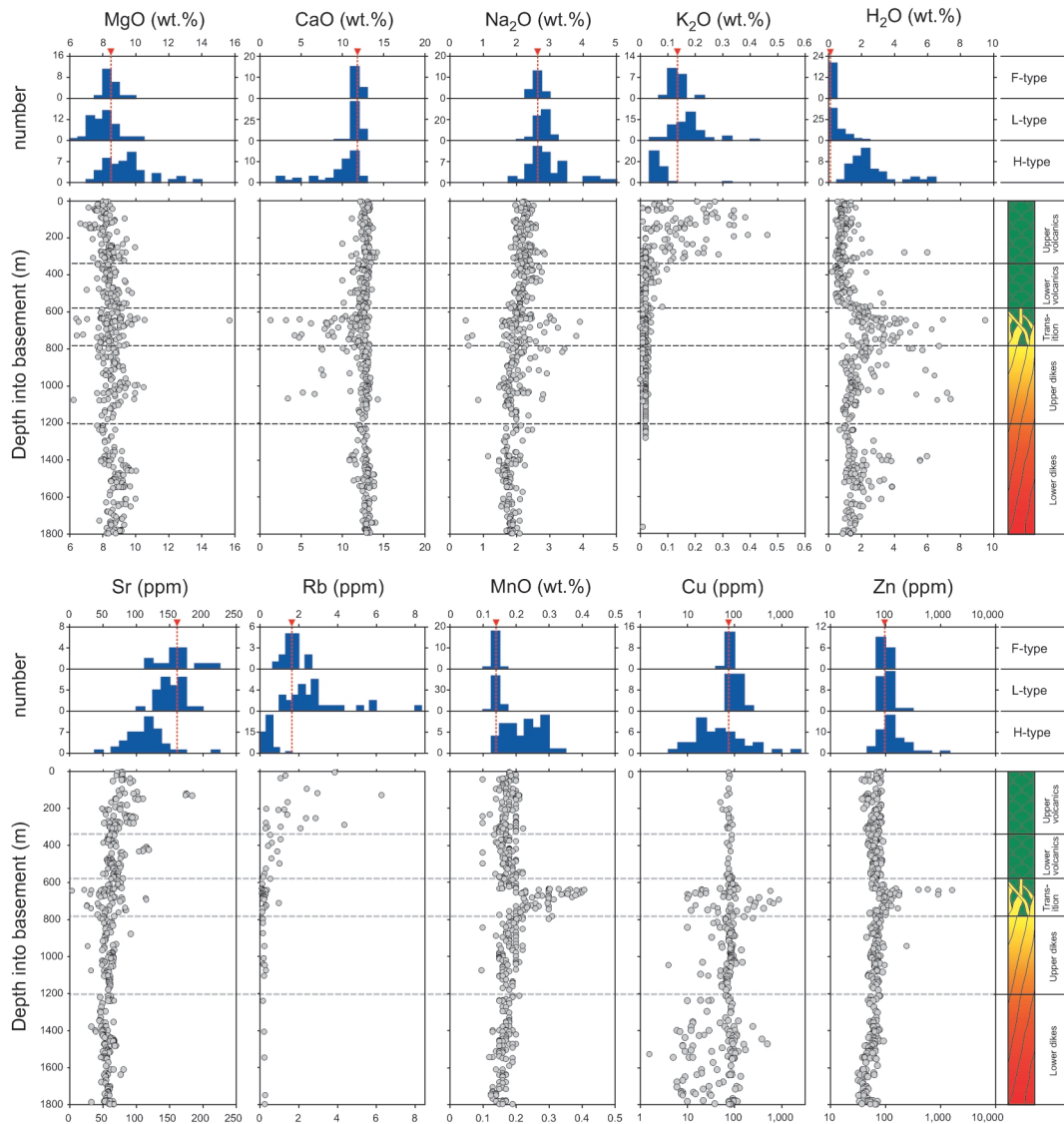


Fig. 6 Downhole variations of selected major and trace element concentrations and H_2O content in the DSDP/ODP Hole 504B together with histograms of those elements in the F-, L-, and H-type samples (modified from Nakamura *et al.*, 2007). Dashed lines with arrowheads in the histograms represent the average concentrations of the F-type.

よらず地球規模で普遍的であるということを示唆している (Fig. 7)。

ただし、本研究試料や他のドレッジ試料で普遍的に認められる Mg の濃集だけは、Hole 504B の試料にあまり明瞭には認められない (Fig. 6)。前述のように、変質岩への Mg の濃集は水／岩石比の高い状態で変質し、緑泥石のモードと Mg# が高くなることに起因する (Fig. 5)。本研究試料を含むドレッジ試料は、ほとんどが断層崖から採取されたものである。海底熱水系においては、断層は水の流路となっていると考えら

れるため、断層沿いの岩石はより高い水／岩石比で変質するはずである。これに対して、ドリリングにより採取された Hole 504B の試料は、断層崖のように特異的に水が多く供給される場から採取されたものではないため、より低い水／岩石比で変質していると考えられる。このような水／岩石比の差が、変質による Mg の濃集度の違いとなって現れている可能性は十分に考えられる。実際、本研究の試料に緑泥石と石英が卓越した試料が認められることや、緑簾石がほとんど出現しないことは、高い水／岩石比で変質したものと

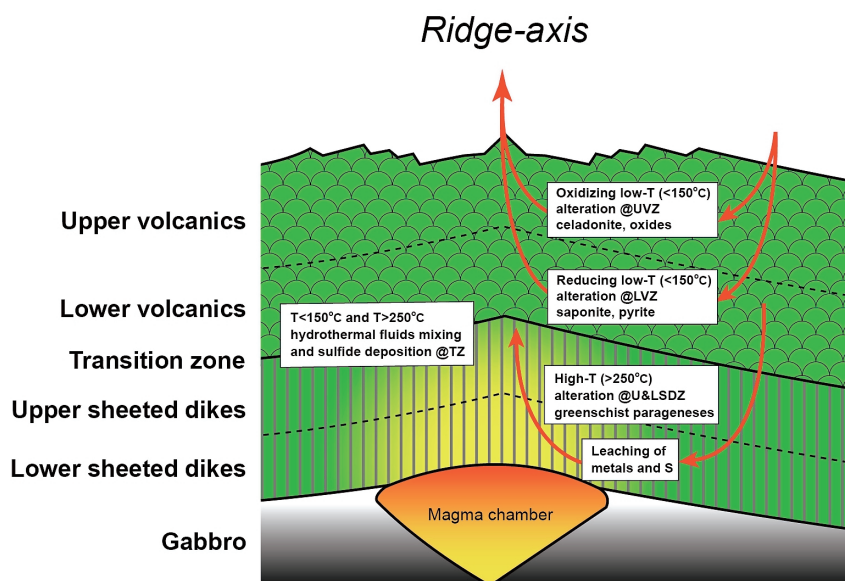


Fig. 7 Schematic illustration showing hydrothermal alteration of oceanic crust at mid-ocean ridge axis (modified from Alt *et al.*, 1986). Abbreviations: UVZ = upper volcanic zone, LVZ = lower volcanic zone, TZ = transition zone, USDZ = upper sheeted dike zone, LSDZ = lower sheeted dike zone.

調和的である。また、断層に沿って海水が流入してくる場合、断層沿いの岩石はより新鮮な海水に近い組成の熱水と反応するのに対して、断層から離れた場所の岩石は周囲の岩石との反応が進みより組成の改変された熱水と反応するはずである。同じ水／岩石比で変質した場合でも、反応する熱水の組成によって平衡に存在する緑泥石の Mg# は異なり、より反応の進んだ熱水と反応するほどその Mg# は低くなる。このことは、緑泥石のモードの上昇に対する全岩の Mg 濃度の上昇を抑制することから、ドリリング試料に見られる低い Mg 濃集の原因の一つとなっている可能性がある。

3. 西オーストラリア・ピルバラ地塊から探る太古代海底熱水変質

太古代海底熱水変質岩の調査は、上述のインド洋の研究とはほぼ時を同じくしてスタートした。当初より、現在の地球において普遍的な海底熱水系とそこで起こる水—岩石反応というものが、過去に遡っても同じなのかという素朴な疑問がテーマの根底にあった。そして、その答えを知る鍵は西オーストラリアのピルバラ地塊にあった。本章では、中村・加藤 (2000, 2002), Nakamura and Kato (2002, 2004, 2007) で行われた西オーストラリアのピルバラ地塊における太古代海

底熱水変質作用の研究を紹介させて頂く。

3.1 調査地域の地質概要

ピルバラ地塊は、西オーストラリア州の北部に 183,000 km² に亘って分布する太古代・原生代地質体であり、北部には太古代 (3.5~3.0 Ga) の花崗岩—緑色岩帯が分布し、それらは南部で太古代後期～原生代 (2.7 Ga 以降) の火山岩・堆積岩類に不整合で覆われている (Fig. 8) (Hickman, 1990)。太古代の緑色岩帯は、主に超塩基性～塩基性の火山岩からなるが、中性～酸性火山岩や堆積岩もしばしば含まれる。

研究地域は、ピルバラ地塊東部の Marble Bar 近郊に位置している (Fig. 8)。本地域には、東部から中央部に約 35 億年前の年代を示す Warrawoona 層群の緑色岩類が広く分布し、それらは西部と南部において太古代後期 (2.77 Ga) に活動した Fortescue 層群の Mount Roe 玄武岩に覆われている (Fig. 9)。研究対象としたのは、研究地域中央部に分布する Warrawoona 層群 Salgash 亜層群の玄武岩 (3.46 Ga) である。Salgash 亜層群の玄武岩には、枕状構造を明瞭に示すものが多く認められる。これらの枕状玄武岩のフェイシングは全て西上位を示すことから、これらの層が東から西に向かって上位層が露出していることがわかる。これらの玄武岩は、さらに当時の海洋地殻と考えられるソレライト質な玄武岩からなるユニット

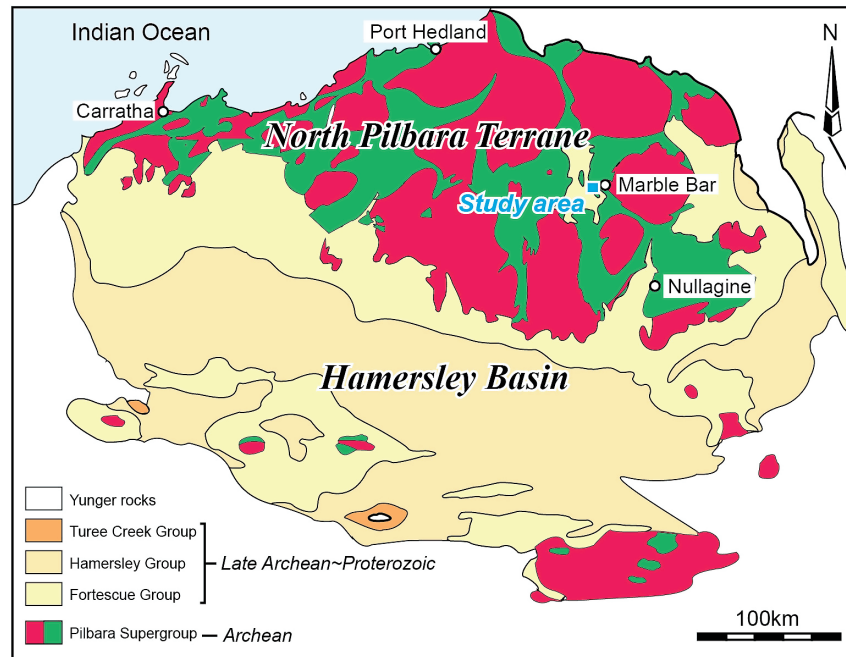


Fig. 8 Simplified Geological map of the Pilbara Craton (modified from Hickman, 1990). Archean granite-greenstone terrane distributed in the northern part is overlain by the Late Archean to Proterozoic volcanosedimentary successions in the southern part.

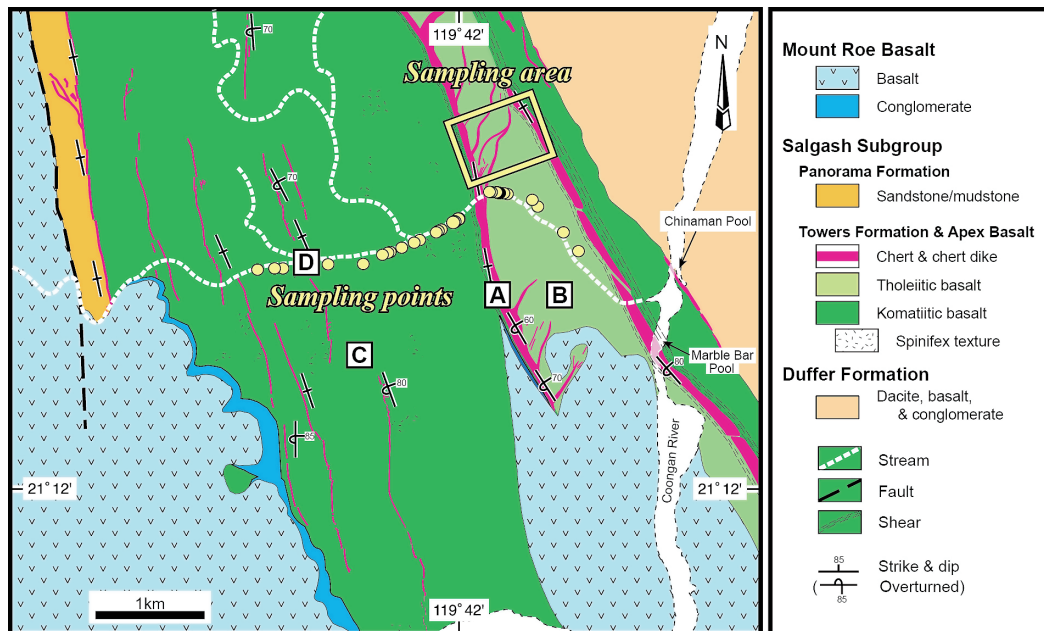


Fig. 9 Geological map of the study area (after Kato and Nakamura, 2003). Sampling area of the studied altered basalts (Nakamura and Kato, 2004) is shown as yellow box. Solid yellow circles along east-west trending stream represent sampling points of the least weathered samples (Nakamura and Kato, 2007).

(ソレライトユニット)と、同じく海山／海台であると考えられるコマチアイト質玄武岩からなるユニット(コマチアイトユニット)に分けられる(Kato and Nakamura, 2003)。

ソレライトユニットは、主に枕状玄武岩からなるが一部に塊状の玄武岩を伴う。最上位には、層厚約15 mの厚い層状チャートが堆積しており(Fig. 9-A)、下位の玄武岩中には黒色／灰色を呈する塊状のチャートが岩脈状に斜行しているのが認められる(Fig. 9-B)。これらの岩脈状チャートは、ソレライトユニットに発達する正断層に沿って分布しており、熱水性層状チャートにシリカを供給した熱水フィーダーであると考えられる(Kato and Nakamura, 2003)。ソレライトユニットの西側に分布するコマチアイトユニット(Fig. 9)では、6~7枚程度の薄い(層厚:1~6 m)層状チャートがコマチアイト質な玄武岩と互層している(Fig. 9-C)。緑色岩には、ソレライトユニットと同様に枕状を呈するものと塊状を呈するものが存在し、塊状の玄武岩にはしばしば長さ10 mm程度の単斜輝石のスピニフェックス組織が認められる。コマチアイトユニットには、大規模な岩脈状チャートの発達がほとんど見られず、その規模は幅最大1~2 m、深度最大数10 mと小さい。このことから、海山／海台を起源とする本ユニットには大規模な熱水循環系が発達しなかったことが示唆される(Kato and Nakamura, 2003)。

本研究地域に分布する玄武岩類は、炭酸塩化作用を主とする熱水変質作用を被っている。この変質作用は、熱水性層状チャートの下位の玄武岩において特に強く認められるが、層状チャートを越えて上位の玄武岩へは連続しない。このことから、本地域の炭酸塩化作用が玄武岩噴出当時の海底熱水循環による変質作用によってもたらされたものであることが強く示唆される。研究試料は、ソレライト質玄武岩ユニットにおいて層状チャートの直下から本ユニットの基底部までの全露頭からまんべんなく採取した(Fig. 9)。

3.2 太古代熱水変質岩の岩石学的特徴

試料採取地域には、枕状構造を明瞭に示す玄武岩が広く分布しているが、一部にドレライト質な塊状玄武岩も出現する。鏡下において、この玄武岩とドレライトは明瞭に区別される(Fig. 10a, b)。ドレライト試料には初生的な火成鉱物である単斜輝石が残存している試料が存在する(Fig. 10a)。変質鉱物は、主に緑簾石、曹長石、緑泥石、アクチノ閃石、石英で、一部

に少量の炭酸塩鉱物とK-雲母が認められる試料も存在する。一方、玄武岩は火成岩組織が良く保存されているものであっても、初生的な造岩鉱物は全て変質鉱物によって置換されている(Fig. 10b)。玄武岩はドレライトと異なり炭酸塩化作用を強く被っており、鏡下において認められる主な変質鉱物は、炭酸塩鉱物、K-雲母、石英、緑泥石、曹長石である。炭酸塩鉱物は、主として造岩鉱物を置換して出現しており(Fig. 10c)、脈として存在するものは少ない。また、玄武岩試料には不透明鉱物として黄鉄鉱も認められる(Fig. 10d)。黄鉄鉱および鉄を含んだ炭酸塩鉱物(シデライト、アンケライト)は、しばしばその一部または全部を針鉄鉱に置換されている(Fig. 10e, f)。これらの針鉄鉱の存在は、本研究試料が風化作用を被って一部の炭酸塩鉱物を再結晶化作用によって失っていることを示唆している。ただし、風化に極めて弱いことが知られる黄鉄鉱およびシデライト／アンケライトが一部残存しているという事実は、逆に本研究試料の被った風化が比較的弱かったことも示している。

本研究試料に含まれる炭酸塩鉱物は主に方解石、アンケライト、シデライトの3種類であり、Mgに富むマグネサイトやドロマイトは出現しない(Fig. 11)。これらの炭酸塩鉱物の炭素同位体比は、いずれも $-3.4 \sim +1.9\%$ という非常に狭い範囲にプロットされ、その平均値はほぼ0%と海水起源炭素の持つ炭素同位体比の範囲に一致している(Fig. 12)。このことから、これらの炭酸塩化作用をもたらし炭素が海水中の炭素を起源とするものであり、マントル($-7 \sim -5\%$; Fig. 12)および生物起源の炭素($< -40 \sim -6\%$; Fig. 12)は混入していないことがわかる。すなわち、本研究の変質玄武岩中の炭酸塩鉱物は、海底熱水活動に伴う炭酸塩化作用によって生成されたものであり、後のステージの花崗岩活動や変成作用等に伴って生成されたものではないと考えることができる。

3.3 太古代熱水変質岩の化学的特徴

初生鉱物である単斜輝石を含むドレライトを最も変質による影響が少ないと仮定して、これと比較した他の岩石の組成を棒グラフで表したものをFig. 13に示した。このとき、初生的な単斜輝石を含まないドレライトをaltered doleriteとした。また、玄武岩は初生的な火成組織の保存されているものをslightly altered basalt、保存されていないものをhighly altered basaltとしている。まず、altered doleriteの組成を見てみると、変質の最も弱いドレライトに比べて

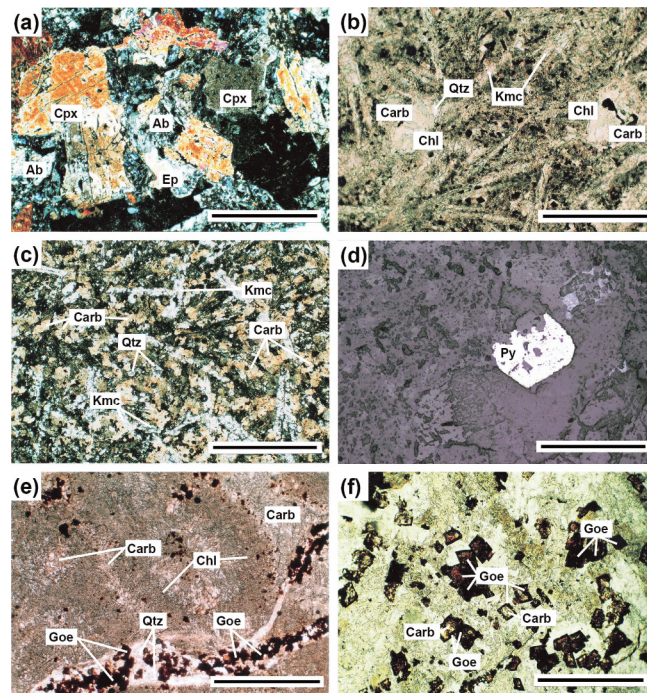


Fig. 10 Photomicrographs of dolerite and basalt samples (after Nakamura and Kato, 2004). (a) Primary clinopyroxene phenocrysts with holocrystalline ophitic texture in a least altered dolerite sample (cross nicol). (b) Primary olivine phenocrysts replaced by carbonate, chlorite, and quartz and primary plagioclase laths replaced by K-mica, carbonate, and quartz in a basalt sample (open nicol). (c) Carbonate minerals scattered in groundmass in a basalt sample (cross nicol). (d) Pyrite grain in a dolerite sample (reflected light). (e) Goethite pseudomorphs after pyrites in quartz vein in a basalt sample (open nicol). (f) Iron-rich carbonate minerals partly replaced by goethite in a basalt sample (open nicol). Mineral abbreviations: Ab = albite, Cpx = clinopyroxene, Ep = epidote, Carb = carbonate minerals, Kmc = K-mica, Qtz = quartz, Chl = chlorite, Py = pyrite, Goe = goethite. Scale bar: 1 mm (a, c, e) and 0.4 mm (b, d, f).

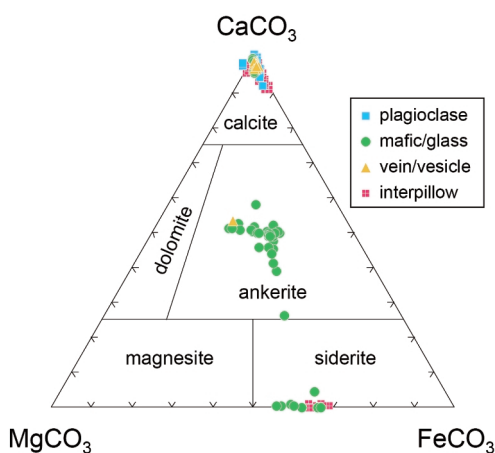


Fig. 11 Classification of carbonate minerals on the CaCO_3 - MgCO_3 - FeCO_3 diagram for carbonate minerals replacing plagioclase, replacing mafic minerals/glass, filling veinlets/vesicles, and filling interpillow space (after Nakamura and Kato, 2002).

K_2O , H_2O , Ba などの含有量が若干増加しているものの、全体的には元素の変動が少ない (Fig. 13a)。一方、玄武岩試料は K_2O , CO_2 , Rb, Ba, U に顕著な増加が認められ、また Na_2O には明瞭な減少が認められる (Fig. 13b, c)。変質に伴って K_2O が増加し Na_2O が減少するという傾向は、現世高温熱水変質とはまったく逆の傾向である。これは、鏡下において斜長石が K-雲母に置換されることに対応していると考えられ、斜長石の変質とそれに伴う K-雲母の生成の際に、K が熱水から付加され、Na が熱水中に溶脱されていったことを示している。すなわち、太古代の熱水変質条件では曹長石よりも K-雲母が安定となるために、Na ではなく K が岩石中に濃集すると考えられる。なお、Rb の増加はこの K の増加に対応したものであり、また Ba も K との間に正の相関が認められることから、K と同様に K-雲母の生成に伴って熱水

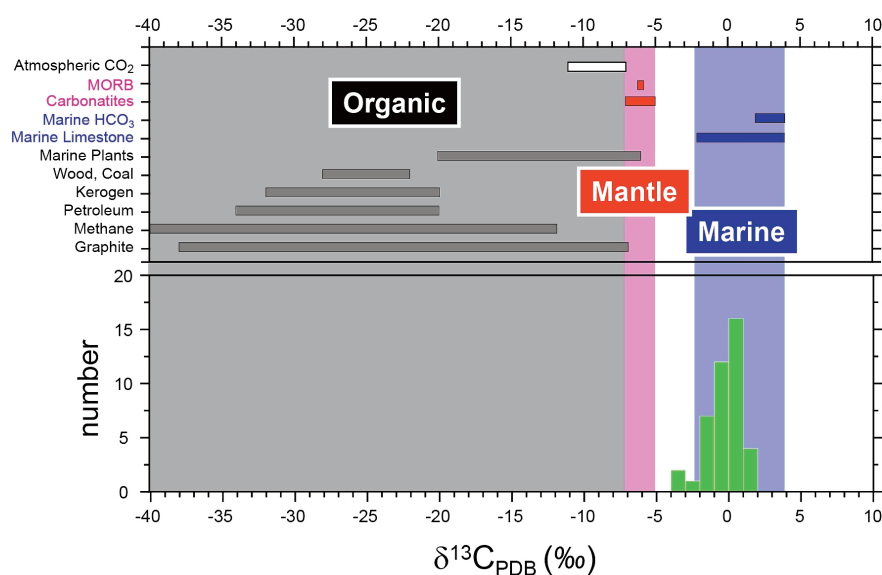


Fig. 12 Histogram of carbon isotope ratios of carbonate minerals in dolerite and basalt (after Nakamura and Kato, 2004). Typical ranges of the $\delta^{13}\text{C}$ values of marine carbonates, mantle carbons, and biogenic carbons are from Criss (1995).

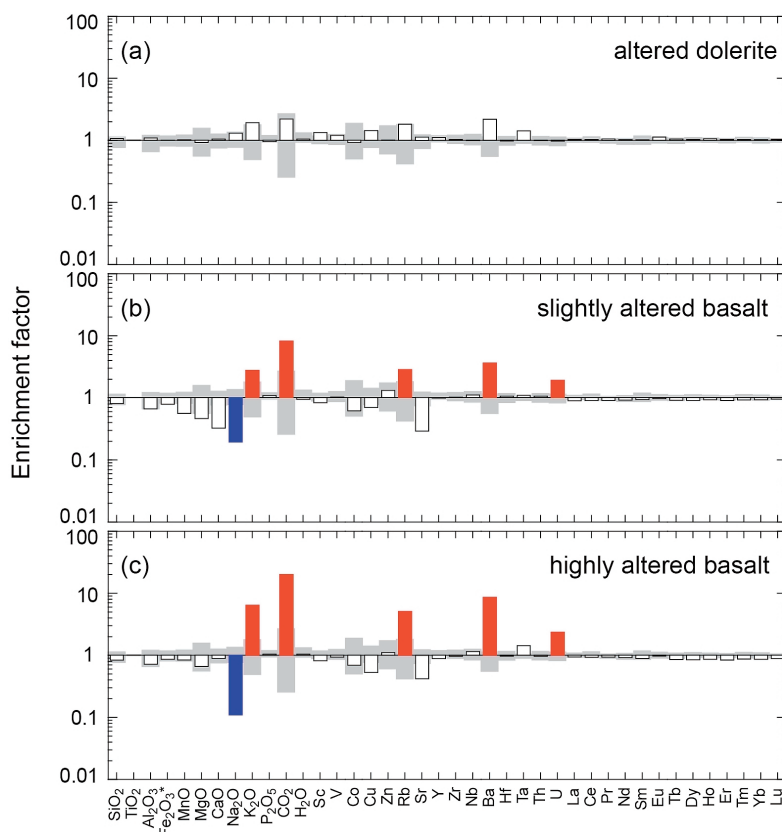


Fig. 13 Bar chart showing average enrichment factors of (a) altered dolerite, (b) slightly altered basalt, and (c) highly altered basalt (after Nakamura and Kato, 2004). Values < 1 indicate addition and *vice versa*. Gray areas represent the compositional range of the least altered dolerite. Noticeably enriched and depleted elements that are discussed in text are highlighted as red and blue bars, respectively. Fe_2O_3^* = total iron as Fe_2O_3 .

から岩石中に付加したと考えられる。

変質した玄武岩には弱い U 含有量の増加も認められる (Fig. 13)。上述したように、これは現在の海底変質玄武岩と同様の傾向であり (Fig. 4)、実は当初は酸化的な海水の存在を示す U の濃集が太古代の海底変質玄武岩にも認められるという驚くべき事実の発見かと大いに興奮した。しかし、U の濃集が認められる試料の割合を見てみると、現在の変質岩ではほとんどの試料 (>80%) に U の濃集が認められるのに対して、太古代のそれは正反対で、強い変質作用を被っているにもかかわらず U の濃集を示す試料は一部 (30%未満) に過ぎなかった (Fig. 14)。さらに、U の濃集を示す太古代の変質岩は、ほとんどが風化によって生成した針鉄鉱を多く含む試料に集中していることもわかった (Fig. 15a)。このことから、太古代変質岩に見られた U の濃集は当時の海底において起こったものではなく、地表に露出した後の風化作用に伴って針鉄鉱に濃集したものである可能性が高いと考えられた。これをさらに検証するために、2002年

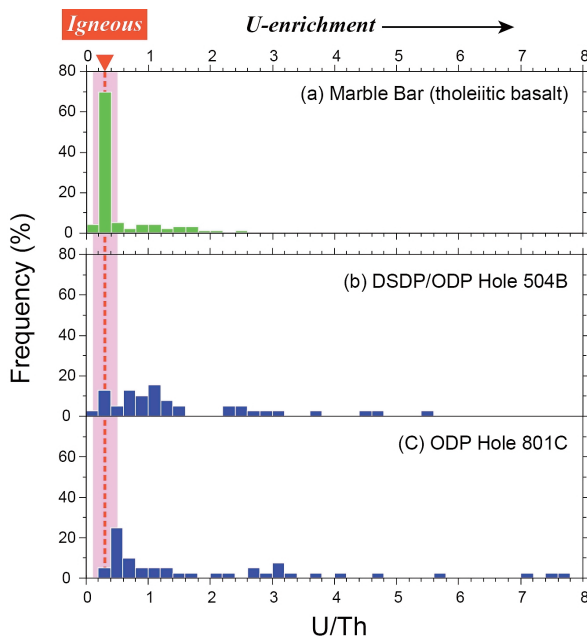


Fig. 14 Histograms of U/Th ratios for (a) the 3.46 Ga seafloor hydrothermally altered basalts and compiled modern fresh to altered MORB from (b) DSDP/ODP Hole 504B and (c) ODP Hole 801C. Dashed bold line indicates average U/Th ratio of the compiled modern fresh MORB glass (=0.31), and the shaded area represents the data range ($\pm 2\sigma$) of the MORB glass.

の調査では調査地域を東西に横切る沢沿いの路頭において、地表風化の少ない試料を玄武岩層の下位から上位まで連続的に採取した (Fig. 9-D)。この試料を用いて再度 U の濃集を調べたところ、いずれの試料も初生的な U/Th のトレンドを非常に良く保存しており、U の濃集は示さなかった (Fig. 15b)。こうして、太古代玄武岩の「ウランフィーバー」は、残念ながら

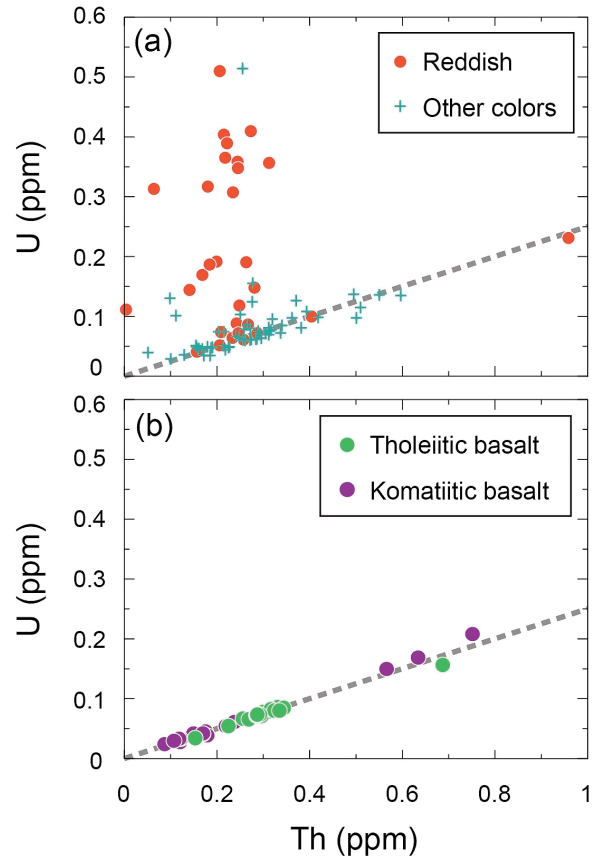


Fig. 15 (a) U vs. Th for the Archean seafloor altered tholeiitic basalts (data from Nakamura and Kato, 2004). Note that the U-enrichment is mostly from reddish-colored highly weathered samples, and most of other samples show no U-enrichment despite the intense seafloor hydrothermal alteration. (b) U vs. Th for the seafloor altered tholeiitic and komatiitic basalt samples collected from outcrops along a dried-up stream in an east-west direction to avoid later-stage surface weathering (data from Nakamura and Kato, 2007). In spite of the intense seafloor hydrothermal alteration, no enrichment of U is observed in the least weathered samples.

私の早とちりであったことがハッキリしてしまった (Nakamura and Kato, 2007)。

マグマ中の U は、価数が同じ 4 価でイオン半径も似ている Th と挙動を共にする。そのため、火成岩中の U と Th の比はほぼ一定の値をとる。一方、酸化的な地表においては U は 6 価のイオンとなり水によって移動しやすくなるために、U と Th の比は様々に変化してしまう。風化や変質によって一度変化してしまった U/Th 比は、マグマティックなプロセス（例えば、地殻の再溶融）以外で再び一定の U/Th 比を取り戻すことは決して無いため、マグマティックな U/Th 比を保持している変質岩は、U の付加・溶脱（すなわち、酸化条件下での風化・変質作用）を一度も経験していないことを明確に示す。太古代の海底熱水変質岩に U の付加が認められないということは、現在の海底においては普遍的に起こっている、海水と岩石との反応によって 6 価の U が還元されて変質岩に濃集するという現象が起こっていなかったことを示している。そして、これが意味するのは当時の海水には現在のように U が多く含まれてはいなかったということである。一般的に太古代の地球表層は還元的であったため、地表の風化において U がほとんど 6 価のイオンになって水に溶解していなかったと考えられており (Holland, 1984)、太古代の海底熱水変質岩に U が濃集しないのはこれを反映している可能性が高い (Nakamura and Kato, 2007)。このことは逆に、地球表層が酸化された地球史のいずれかの時点（例えば、 ~ 2.45 Ga; Kump, 2008）から、U が海洋地殻に濃集するようになり、さらには沈み込みに伴ってマントルに持ち込まれるようになったことを意味する。実際、マントルの U 組成や Pb 同位体の研究から、約 20 億年前以降にマントルに U がリサイクルされるようになった可能性が以前から指摘されており、地球表層の酸化に伴うものではないかと考える研究者も少なくない (Collerson and Kamber, 1999; Elliott *et al.*, 1999; Nielsen, 2010)。本研究の U を濃集していない太古代海底熱水変質岩の存在は、これらの説を裏付ける有力な証拠であると考えられる。

太古代変質岩試料は、炭酸塩化作用を反映して CO_2 も顕著に増加している。 CaO vs. CO_2 相関図において、炭酸塩化を被っていない最も変質の弱いドレイイトは、 CaO が 10 wt% で CO_2 がほぼ 0 wt% の位置にプロットされる (Fig. 16a)。また、その他のドレイイトも、炭酸塩化を一部被っている 2 試料を除いて、最

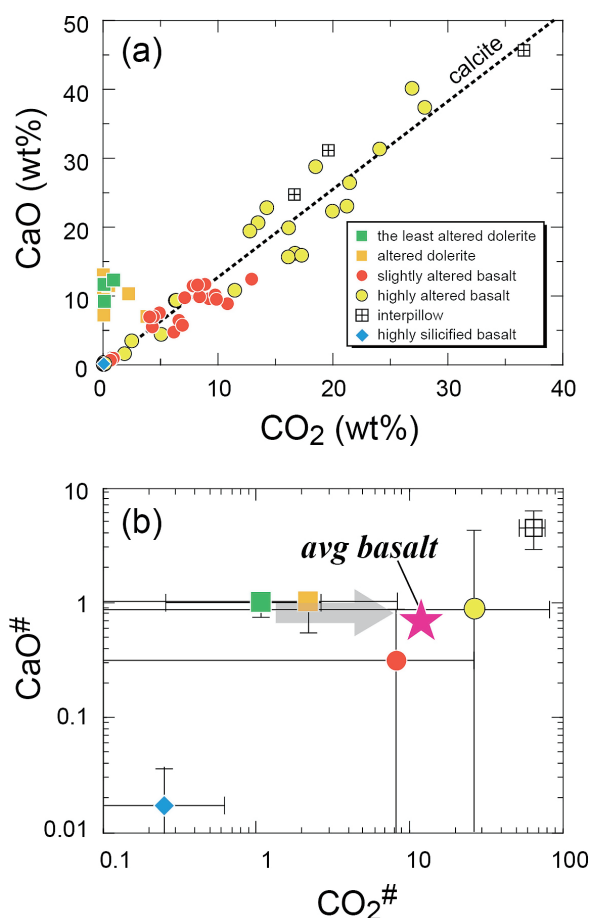


Fig. 16 (a) CO_2 vs. CaO for dolerite, basalt, and interpillow material (after Nakamura and Kato, 2004). Dashed line represents CaO/CO_2 ratio of pure calcite. (b) Enrichment factors for CO_2 vs. CaO for dolerite, basalt, and interpillow material. Symbols and solid lines represent mean values and ranges, respectively. Solid star represents the mean value of all altered basalts. Hash marks (#) designate enrichment factor of each element.

も変質の弱いドレイイトと同様な傾向を示す。一方、玄武岩試料は、 CaO と CO_2 の含有量が極めて良い正の相関関係を示し、これらの試料に含まれる Ca がすべて炭酸塩鉱物として存在していることが示される。これらの試料の CaO/CO_2 比は、純粋な方解石のそれとほぼ一致する (Fig. 16a)。このことは、本研究試料に出現する炭酸塩鉱物は、若干のアンケライト、シデライトが出現するものの、量的には圧倒的に方解石が多いことを示す。すなわち、炭酸塩化作用において、岩石の持っていた Ca はほとんど全てが炭酸塩鉱

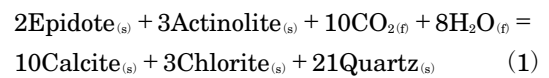
物に再分配されると考えられる。玄武岩の平均 CaO, CO₂組成で見ると (Fig. 16b), 玄武岩の平均組成は変質の弱いドレライトに比べて CO₂に著しく富んでいる。これは、炭酸塩鉱物の生成に伴って、熱水 (海水) 中から岩石中に多くの CO₂が付加されていることを示している。一方、これらの玄武岩の CaO 含有量は、大きくバラついてはいるものの、その平均値は新鮮なドレライトのそれとほとんど変わりがなく、海洋地殻全体としては炭酸塩化において CaO の出入りがほとんど無かったと考えられる。このことから、この炭酸塩化作用は、熱水 (海水) 中の CO₂を玄武岩の CaO と反応させることによってトラップする反応であったと考えられる。すなわち、太古代の海嶺熱水循環系において、海嶺熱水活動によって海洋地殻中に CO₂を含んだ海水が循環し、主に玄武岩の Ca と反応することで炭酸塩化作用が起こっていたことが示される。

3.4 太古代熱水変質岩の変質条件

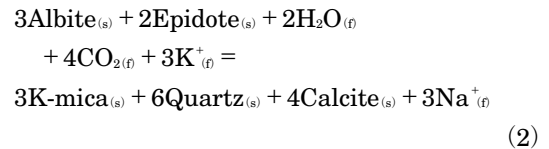
太古代の海底変質玄武岩に認められるこのような強い炭酸塩化作用は、何故起こったのであろうか。ドレライト試料に認められる変質鉱物は、緑泥石、緑簾石、石英、アクチノ閃石、曹長石であり、これは前述の現世海底熱水変質岩に出現する変質鉱物と基本的には共通している。一方、玄武岩に出現する変質鉱物 (緑泥石、K-雲母、石英、炭酸塩鉱物) は、炭酸塩鉱物と K-雲母を多く含み、代わりに Ca-Al 珪酸塩鉱物 (例えば、緑簾石、ぶどう石、Ca-角閃石) を全く含まないことを特徴とする。熱力学的な鉱物安定領域の見積りから、変質に際して CO₂分圧が低いと Ca-Al 珪酸塩鉱物を主とする鉱物組み合わせが出現するのに対して、高いと炭酸塩鉱物 + Al-珪酸塩鉱物の組み合わせが出現することが古くから指摘されている (例えば、Zen, 1961; Thompson, 1971; Seki, 1973)。このような傾向は、本研究試料に認められる変質鉱物組み合わせと合致しており、本研究の炭酸塩化した玄武岩が、高 CO₂条件下で変質したことが強く示唆される。このような太古代の熱水変質岩に見られる炭酸塩化作用が、高 CO₂分圧下での海底熱水変質によってもたらされたものであることを最初に指摘したのは Kitajima *et al.* (2001) である。Kitajima *et al.* (2001) は、本研究と同じビルバラ地塊のノースポールという地域において、海底熱水変質岩の詳細な地質学的、変質岩石学的研究を行い、(1) 太古代の海底熱水変質岩には、現世のそれに普遍的な Ca-Al 珪

酸塩鉱物に代わって Ca 炭酸塩鉱物が出現すること、そして (2) その原因が当時の熱水の高い X_{CO₂}にあることを初めて系統的に示した。ちなみに、Kitajima らによるこの研究は、当初その筆頭著者である北島宏輝博士が私と同様に加藤泰浩先生の下で始められ、その後東工大において発展させたものである。

さて、ここで本研究試料における炭酸塩化を被っていないドレライトと被っている玄武岩に出現する変質鉱物の違いに注目すると、炭酸塩化作用をもたらした変質反応として以下のような反応を考えることができる (例えば、Nishiyama, 1990)。

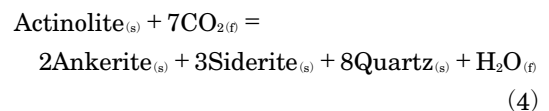
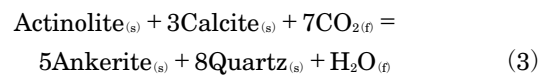


ここで、添字の (s) は固相、(f) は流体相を表す。なお、上述のように本研究試料の Al-珪酸塩鉱物には、ドレライトに曹長石が出現するのに対して玄武岩には K-雲母が出現するという特徴も認められ、その変質反応には例えば以下のように CO₂以外に K の関与があったと考えられる。



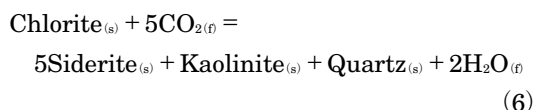
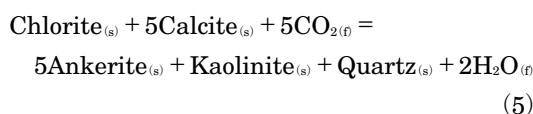
K の関与は、K-雲母の出現に重要な役割を果たしていると考えられるが、炭酸塩鉱物の出現には直接影響しないため、この変質による K-雲母の出現と変質反応への K の関与については、本章の最後に改めて触れることにする。

本研究試料中に出現する炭酸塩鉱物には、方解石以外に Mg と Fe を含む炭酸塩鉱物であるアンケライトおよびシデライトが認められる。これらの炭酸塩鉱物は、方解石の場合よりも CO₂の分圧がさらに高いと出現することが知られており (例えば、都城, 1965)、以下のような反応で表すことができる。



さらに CO₂分圧が高まると、アンケライトおよびシ

デライトの出現反応として、上記の反応式以外に緑泥石の関与した以下の反応も考えることができる。



ただし、本研究の玄武岩試料において緑泥石は普遍的に出現しており、安定に存在していると考えられることから、アンケライトとシデライトの晶出は主に反応(3, 4)によって起こったと考えられる。

次に、これら本研究試料の記載から導かれた変質反応の平衡条件を求め、炭酸塩化を被った玄武岩の変質条件についての推定を行う。解析に際して、鉱物およびH₂O-CO₂混合流体の熱力学パラメーターはHolland and Powell (1998) のデータセットを用いた。ただし、H₂O-CO₂混合流体のフガシティーの見積もりに際して、Holland and Powell (1998) で用いられているCORK (compensated-Redlich-Kwong) 状態方程式 (Holland and Powell, 1991, 1998) は、H₂O および CO₂ 純相のフガシティーについては精度良く見積もることができるものの、亜臨界領域におけるH₂O-CO₂二相領域の出現を再現できず、この領域におけるH₂O-CO₂混合流体のフガシティーの見積もりが過少となってしまう。そのため、本研究で扱う温度・圧力条件でこの状態方程式を用いることは好ましくない。そこで、Connolly and Cesare (1993) によって提案された mixed equation-of-state approach にしたがって、それぞれ純相のフガシティーについてはCORK 状態方程式を、混合によるフガシティー係数の変化はMRK (modified Redlich-Kwong) 状態方程式 (Holloway, 1977, 1981) を用いて求めた。

次に、変質の温度・圧力条件について考えてみる。海洋地殻（特に枕状溶岩部）は空隙率が高く、水が自由に出入りできることから、海底熱水変質作用の圧力条件は、海水の静水圧（水深に相当する）にほぼ等しいと考えることができる。例えば、現在の海嶺の平均的な水深は約2,500 m であることから、炭酸塩化作用が海底下数百 m 程度の場所で起こっていることを合わせて考えると、その圧力条件は300 bar 程度と考えることができる。一方、太古代の中央海嶺がどの程度

の水深であったかについては、参考となるデータがほとんど存在しない。そのため、ここでは現在とほぼ同じ条件を仮定して300 bar について検討を行うこととする。なお、水—岩石反応における圧力の影響は、温度や組成に対して小さいため、仮にもし太古代の水深が1,000 m 単位で現在と違っていても議論の大筋が変わることは無い。

ドレライトの変質鉱物組み合わせから示唆される緑色片岩相の安定な温度条件は、海底熱水変質作用のような低压条件下の反応では、おおよそ200~400°C であると考えられる（例えば、Spear, 1993）。また、本研究試料のドレライトにはアクチノ閃石が認められている。アクチノ閃石を含む緑色片岩相の変質鉱物組み合わせは、一般的に緑色片岩相高温部で出現すると古くから考えられており、アイスランドのReykjanes 地熱地帯における研究からは、300°C よりも高温で出現することが報告されている (Tomasson and Kristmannsdottir, 1972; Kristmannsdottir, 1975)。また、玄武岩と海水との反応実験においても、これと整合的な結果が得られている (Mottl and Holland, 1978; Hajash, 1975; Hajash and Archer, 1980)。したがって、アクチノ閃石を含む本研究試料の変質温度は、緑色片岩相の高温部（少なくとも約300°C 以上）であったと考えることができる。炭酸塩化作用を起こすのに必要なCO₂フガシティーは、温度が高くなるほど高くなることから、以下では本研究試料の炭酸塩化作用を引き起こすのに必要な最低のCO₂フガシティーを見積もるために、温度条件を300°C として検討を行う。

Fig. 17に前述した各変質反応についての平衡曲線を示した。300°C の変質温度条件においては、炭酸塩鉱物の出現しない領域はCO₂濃度 (X_{CO₂}) の非常に低い領域 (0.04 mol%未満) に限られる。また、炭酸塩鉱物としてアンケライトおよびシデライトを含む鉱物組み合わせの出現する領域は、前述の通り方解石のみを含む鉱物組み合わせが出現する領域よりも高CO₂側に存在する。本研究試料にも一部にアンケライトとシデライトが出現することから、本研究試料の炭酸塩化は反応(4)の平衡曲線よりも高CO₂側で起こっていたと考えられる。圧力300 bar のとき、このアンケライトを含む鉱物組み合わせはCO₂濃度1.4 mol%以上の領域で安定となる (Fig. 17)。ちなみに、圧力条件を200 bar または400 bar とした場合に必要なCO₂濃度は、それぞれ1.8 mol%以上および1.2 mol%以上

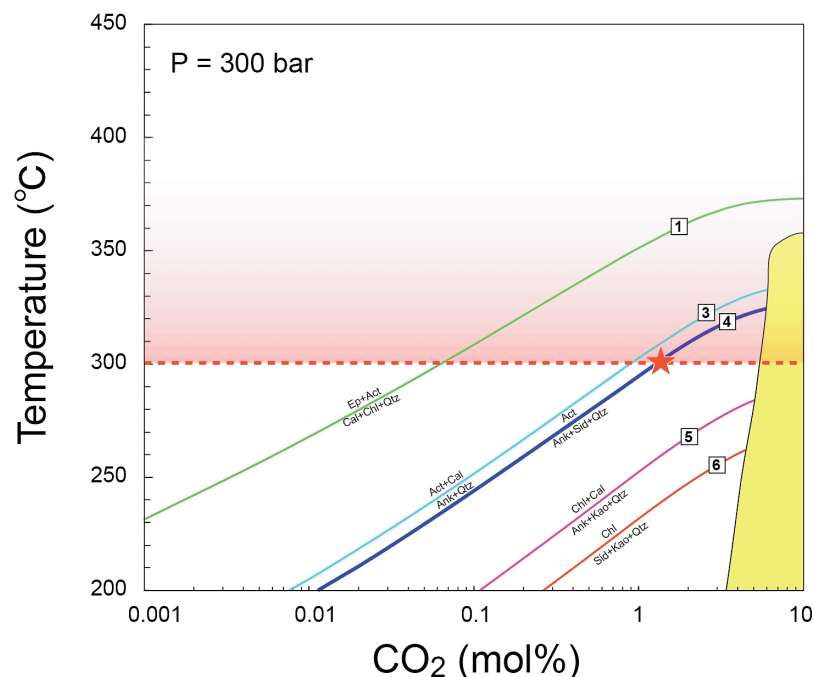


Fig. 17 T- X_{CO_2} diagram showing boundary curves for the five carbonate-silicate reactions (described in the text) at 300 bar. The yellow area represents the solvus for H_2O - CO_2 fluid at the pressure (Takenouchi and Kennedy, 1964).

であり、300 barの場合と比べて大きな変化は無い。

以上の検討から、太古代の海底熱水炭酸塩化作用に関与した熱水の CO_2 濃度は、少なくとも1 mol%以上であったと考えることができる。この結果は、Kitajima *et al.* (2001)が見積もった太古代海底熱水の CO_2 濃度範囲の下限と一致しており、また約32億年前の海底熱水鉱床中の流体包有物から見積もられた太古代海底熱水の CO_2 濃度 (de Ronde *et al.*, 1997)とも良く一致している。一方、現世の中央海嶺の熱水噴出孔から採取された海嶺熱水の CO_2 濃度は、かなりのばらつきがあるものの、おおよそ0.01 mol%程度の値を示す (German and Von Damm, 2004)。現世の熱水と太古代の熱水の CO_2 濃度を単純に比較してみると、少なくとも太古代の海嶺熱水は現在よりも2桁程度 CO_2 濃度が高いということが言える。そして、この大きな CO_2 濃度の違いこそが現在と太古代の海嶺熱水変質作用の違い (大規模な炭酸塩化作用の存否) をもたらしめていると考えることができる。さらに、この太古代炭酸塩化作用に関与した熱水中の炭素はほとんど海水に由来するものであることから、本研究で見積もられた太古代熱水の CO_2 濃度は、当時の海水の CO_2 濃度を反映していると考えことができ、太古代初期の海水が現在と比べて少なくとも100

倍以上 CO_2 に富んでいたことも示唆される。

炭酸塩化作用の進行に影響をおよぼす要因としては、熱水の組成以外に水/岩石比が考えられる。炭酸塩化作用が滞ることなく進行するためには、 CO_2 を含む熱水によって常に反応に必要な量だけ CO_2 が供給される必要がある。熱水の供給が十分でなければ、熱水中の CO_2 はすぐに反応で消費されてしまい、熱水の CO_2 フガシティーは低下し、炭酸塩化反応が進まなくなるからである。すなわち、この反応は水/岩石比が低いと反応するCaに見合う CO_2 を供給することができないために、進みにくくなると考えられる。本研究試料の玄武岩は、炭酸塩化作用によってほとんどすべてのCaが炭酸塩鉱物に再分配されており、このとき玄武岩1 kgの変質によって約1.4 molのCaが CaCO_3 になっている。一方、この変質に必要な CO_2 はCaと同じ1.4 molである。太古代の海嶺熱水の CO_2 濃度が1 mol%であったとすると、単純なマスバランスだけを考えてもこの反応には約3の水/岩石比が必要であり、反応の平衡も考慮すれば必要な水/岩石比はさらに高くなる。このことが、空隙率が高く水の回りやすい枕状玄武岩層において強い炭酸塩化作用が認められるのに対して、空隙率が低く水の回りにくい塊状ドレイト層においては炭酸塩化作用があまり

認められない原因になっている可能性が高い。

太古代海底熱水変質岩に見られるもう一つの大きな特徴が、K-雲母の出現である。K-雲母は現世の海洋地殻における熱水変質ではほとんど見られない鉱物であるにもかかわらず、太古代の海底熱水変質岩には曹長石に代わって多量に晶出している。なぜ、太古代の海底熱水変質岩にはK-雲母が出現するのであろうか。曹長石とK-雲母の出現は、反応する熱水の Na^+ および K^+ 濃度とpHに支配されている。現世の海水は、一般的な海底熱水条件下において曹長石とK-雲母の安定領域境界よりわずかに Na^+ に富んだ組成を持っている (Fig. 18)。この海水が玄武岩と反応すると、反応する岩石量の増加 (水/岩石比の低下) に伴って岩石から溶出される陽イオンによってpHが上昇していき、やがて晶出した曹長石のバッファーによって溶液の Na^+ 濃度の増加が止まる (Fig. 18, W/R=10)。さらに水/岩石比が下がって1を下回ると、 K^+ 濃度が十分高くなりカリ長石が晶出しはじめ、曹長石とカリ長石のバッファーによって溶液の組成が安定する。太古代海洋地殻の主成分元素組成が現世のそれと大きく変わらないとするならば (Kato and Nakamura, 2003), 岩石のバッファーに支配される低い水/岩石比 (例えば $\text{W/R} < 1$) での熱水組成は変わらないはずである。一方、 Na^+ と K^+ の組成が岩石にバッファーされない高水/岩石比条件 (例えば $\text{W/R} > 10$) では、海水の K^+/Na^+ 比が現在と同じである限り、たとえpH条件が変化してもK-雲母の生成は起こらない。そのため、太古代の変質岩にK-雲母を晶出させる原因としては、当時の海水が現在のそれよりも高い K^+/Na^+ 比を持っていたことにあると考えるのが最も妥当であると言える (Fig. 18)。

3.5 太古代海底熱水変質作用の CO_2 シンクとしての重要性

太古代海底熱水変質岩の地質学的・地球化学的研究によって示された、このような海底熱水変質作用による海洋地殻の炭酸塩化は、当時の地球表層の CO_2 循環にどのような役割を果たしていたのだろうか。太古代の海洋地殻に炭酸塩鉱物として固定された CO_2 のフラックスは、変質岩中の CO_2 含有量と、1年間に変質を被る海洋地殻の量を積算することで $3.8 \times 10^{13} \text{ mol/yr}$ と見積もられる (Nakamura and Kato, 2004)。一方、現在の地球の大気—海洋系において主要な CO_2 のシンクとなっているのは、珊瑚や有孔虫による炭酸塩堆積物の沈殿と生物源有機炭素の埋没であり、その

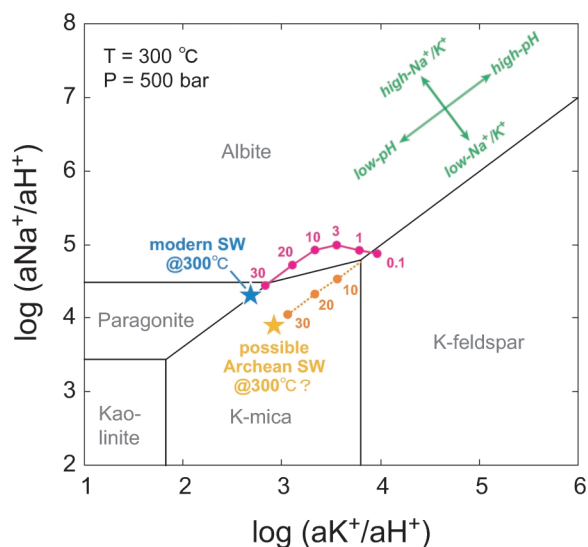


Fig.18 Phase diagram for $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system in equilibrium with quartz at 300°C and 500 bars. Phase boundaries are calculated with SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992). Blue star represents modern seawater composition at 300°C and 500 bars, and pink solid line with solid circles shows variation in predicted composition of hydrothermal fluid reacted with basalt as a function of water/rock ratios from 0.1 to 30. Possible Archean seawater composition and compositional variation of the Archean hydrothermal fluid are also shown as yellow star and orange dotted line with solid circles, respectively. Calculations of the modern seawater and hydrothermal fluid were performed with the aid of the computer program EQ 3/6 (Wolery, 1992).

フラックスは $1.2 \times 10^{13} \text{ mol/yr}$ と見積もられている (Berner, 1989, 1991)。したがって、太古代海洋地殻の炭酸塩化によって固定されていた CO_2 は、少なくとも現世の総炭素固定フラックスに匹敵する規模であったと考えられる。

ちなみに、現世の海洋地殻にも炭酸塩鉱物が含まれていることが知られており、これが大気—海洋の CO_2 を最大で $2-3 \times 10^{13} \text{ mol/yr}$ 程度固定している可能性が指摘されている (Staudigel *et al.*, 1989; Alt and Teagle, 1999)。ただし、現世の海洋地殻の炭酸塩鉱物は、ほとんどが噴出から百万年以上時間が経った後に割れ目を充填して低温沈殿したものであり、太古代のそれとは成因がかなり異なっている。この現世の脈状炭酸塩がやっかいなのは、炭酸塩鉱物として CO_2

と結びついている Ca が本当に海洋地殻に由来しているのかが不明なことである。もし、CO₂と結びつく Ca が玄武岩中の珪酸塩鉱物に由来していなければ、いくら多量の炭酸塩鉱物が存在していても海洋地殻による正味の CO₂固定にはならない。特に、この Ca の起源が海洋地殻ではなく、海洋地殻の上に堆積している炭酸塩堆積物だった場合、それは固定ではなく炭酸塩の再移動であり、CO₂の正味の固定はゼロである。また、海水中に溶けている Ca を起源とする場合も、それらの多くは陸地の風化によってもたらされることから (Berner *et al.*, 1983)、やはり海洋地殻による新たな固定とはならない。したがって、CO₂の吸収源としての現世海洋地殻を評価する際には、Ca の起源を特定する必要がある。この問題に対して Staudigel *et al.* (1989) は、炭酸塩鉱物の Ca/Sr 比から少なくとも 50% 以上は玄武岩に由来していると考察している。一方、Alt and Teagle (1999) は炭酸塩鉱物の Sr 同位体比および変質海洋地殻中の Ca と CO₂のマスバランスから、玄武岩由来の Ca の寄与を 0% から最大でも 30% 未満と見積もっており、海洋地殻による正味の CO₂固定量は海洋地殻中の総 CO₂量に対してかなり低い可能性がある。現在まで、この Ca の起源という重要な問題に対する結論は得られていないが、中村ほか (2007) では Hole 801C コアの変質による Ca 挙動を解析した結果から、50% 程度の寄与があると結論している。いずれにしても、現世の海洋地殻による CO₂の固定は、堆積物によるものよりも桁違いに小さく、主要なシンクとはなっていない。

太古代初期の地球においては、炭酸塩堆積物の沈殿フラックスと生物源有機炭素の埋没フラックスはよくわかっていないが、現在までに太古代地質体から得られている地質学的知見から、少なくとも太古代初期のこれらのフラックスは現在よりも小さかった可能性が高いことが示唆されている (例えば、Ronov and Yaroshevsky, 1969; Veizer *et al.*, 1989 a, b)。一方、海底熱水変質作用に伴う海洋地殻の炭酸塩化によって、現世の総炭素固定フラックスに匹敵する、あるいはそれをしのぐ規模で大気—海洋の CO₂が海洋地殻に固定されていたことが示された。このことから、大気の CO₂濃度が非常に高かった太古代初期の地球においては、海洋地殻の炭酸塩化作用が CO₂シンクとして重要な役割を果たしていた可能性が高いと考えられる (Fig. 19)。

4. インド洋かいいい熱水フィールドの高 H₂熱水と超マフィック岩

大学院を修了してから、新たに取り組んだのが中央インド洋海嶺のかいいい熱水フィールドにおいて噴出する高 H₂熱水の成因をさぐる研究であった。この研究は、これまで取り組んだ事の無い超マフィック岩の変質反応を主として扱う研究だったことと、初めての本格的な他分野 (地球物理、熱水化学、生物学) の研究者との連携研究であったという点で、私にとって新たなチャレンジとなった。特に、これまで全く縁の無かった生物系研究者との連携は、以降の私の研究の方向性を決めるきっかけともなった。以下では、Nakamura *et al.* (2009) で行った、かいいい熱水フィールドにおける高 H₂熱水の成因解明研究について紹介させて頂く。

かいいい熱水フィールドは、ロドリゲス三重会合点近傍の中央インド洋海嶺第一セグメントに存在し (Fig. 20)、卒論で研究した南西インド洋海嶺第一セグメントと比較的近い場所にある。この熱水フィールドは、2000年に日本人研究者チームによって発見されたインド洋で最初の熱水噴出孔である (Gamo *et al.*, 2001; Hashimoto *et al.*, 2001)。Gamo *et al.* (2001) によって報告されたかいいいフィールドの熱水組成は、太平洋や大西洋でこれまで見つかった中央海嶺熱水と全体的には良く似たものであった。しかし、その後の調査によってかいいいフィールドの熱水には高濃度の H₂ (最大 8.5 mmol/kg) が含まれていることが明らかとなった (Van Dover *et al.*, 2001)。さらに、2004年にはかいいいフィールドにおいて高濃度の H₂に支えられ、H₂と CO₂をエネルギーおよび炭素源とする超好熱メタン菌を一次生産者とする特異な微生物生態系 hydrogen-based hyperthermophilic subsurface lithoautotrophic microbial ecosystem (HyperSLiME) の存在が示唆された (Takai *et al.*, 2004)。この微生物生態系が利用する H₂と CO₂は、どちらも熱水のみから供給可能な元素であるため、この生態系は太陽のエネルギーを一切使うことなく地球内部エネルギーのみで維持することができる。そのため、HyperSLiME は光合成以前の初期生態系のモダンアナログとして大いに注目された (Takai *et al.*, 2006b)。

このような H₂に富んだ熱水は、近年大西洋中央海嶺において幾つか発見されている (Charlou *et al.*,

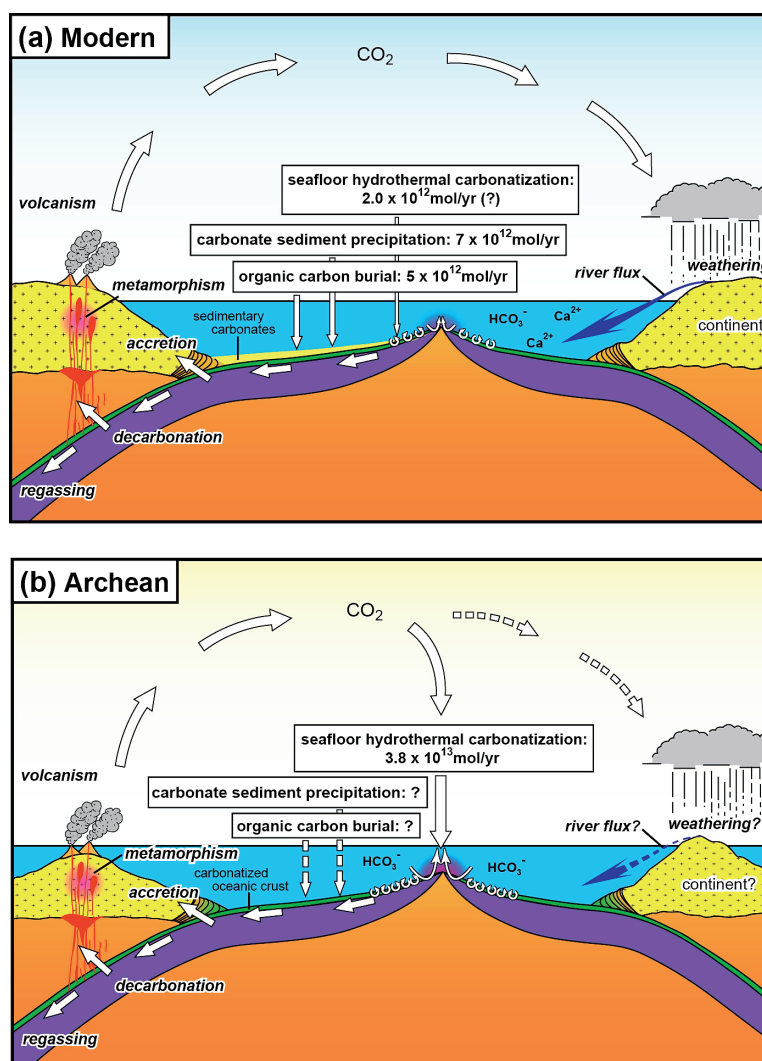


Fig. 19 Schematic illustrations showing the global carbon cycle in the (a) modern and (b) early Archean Earth together with estimated carbon fluxes (modified from Nakamura and Kato, 2004). The carbon fluxes of carbonate sediment precipitation, organic carbon burial, and submarine hydrothermal carbonatization in the modern Earth have been estimated by Berner (1991), Berner (1989), and Alt and Teagle (1999), respectively.

2002, 2008; Melchert *et al.*, 2008)。大西洋のこれらの H_2 に富んだ熱水は、カンラン岩の露出する場所に存在していることから、カンラン岩の蛇紋石化作用によって H_2 が供給されていると考えられている (Charlou *et al.*, 2002; Douville *et al.*, 2002)。一方、かいいい熱水フィールドの周囲にはこれまでカンラン岩の露出は確認されていなかった (Van Dover *et al.*, 2001; Gallant and Von Damm, 2006)。さらに、かいいいフィールドの熱水は、Si に富み CH_4 に乏しいなど H_2 以外の組成が上記のカンラン岩ホストの熱水よりも、むしろ一般的な中央海嶺玄武岩の熱水と良く似

ているという特徴があった (Gamo *et al.*, 2001; Gallant and Von Damm, 2006)。そのため、かいいいフィールドの熱水がなぜ H_2 に富んでいるのかは、まったくわかっていなかった (Van Dover *et al.*, 2001; Gallant and Von Damm, 2006)。

4.1 YK05-16航海とウラニワヒルズの発見

かいいいフィールドの地質学的な背景を理解し、高 H_2 熱水の成因を明らかにするために、2006年にJAM-STEACの調査船よこすかによる調査航海 (YK05-16航海) が行われ、潜水調査船しんかい6500を用いた、かいいい熱水フィールド周辺の集中的な地質調査を

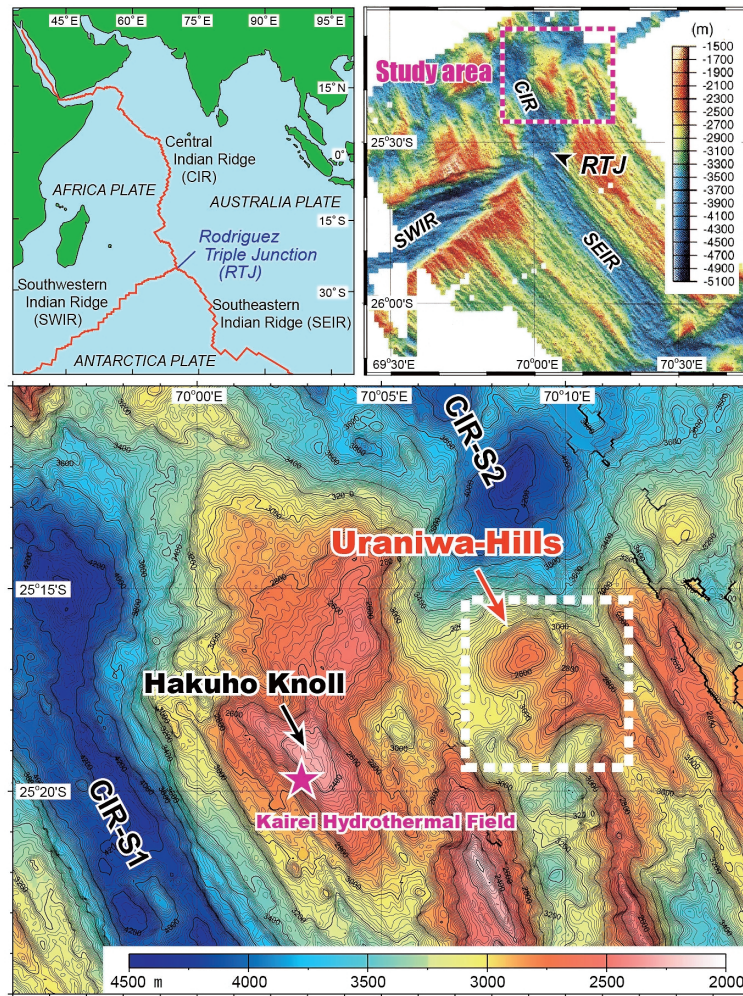


Fig. 20 Bathymetric map showing the locations of the Kairei hydrothermal field, Hakuho Knoll, and Uraniwa-Hills at the eastern off-axis of the Central Indian Ridge.

行った。かいいいフィールドの存在する白鳳海丘 (Fig. 20) の調査では、この海丘が玄武岩で出来た海山であり、カンラン岩の露出は無いことがわかった (Kumagai *et al.*, 2008)。これは、これまでの研究においても報告されていたものと調和的な結果であった (Van Dover *et al.*, 2001; Gallant and Von Damm, 2006)。しかし、さらに広範囲の海底地形調査によって、白鳳海丘の東方約15 kmの地点に、拡大方向と直交する方向に伸張するウラニワヒルズと呼ばれる小さな丘を発見した (Fig. 20)。潜航調査の結果、ウラニワヒルズからは斜長石ダナイトおよびトロクトライトと呼ばれる超マフィック岩が多数採取され、この丘が玄武岩ではなく地殻深部の岩石から成る丘であることが明らかとなった。これによって、これまで中央海嶺玄武岩しか存在しないと考えられてきたかいいい

フィールドの周囲に、深部岩石が露出していることが初めて確認された。

4.2 ウラニワ超マフィック岩の岩石学的特徴

ウラニワヒルズから採取された斜長石ダナイトおよびトロクトライトという超マフィック岩は、典型的なマンツルの岩石 (マンツルカンラン岩) ではなく、地殻—マンツル境界に出現すると考えられる岩石である (Dick *et al.*, 2000)。これらの岩石は、主に自形のカンラン石とそれを埋める斜長石から成り (Fig. 21a, b)、その他に少量の単斜輝石とスピネルを伴う。すべての試料で、カンラン石は強く蛇紋石化作用を被っており、鏡下において典型的なメッシューリム組織を呈する (Fig. 21c, d)。カンラン石は、主に蛇紋石と磁鉄鉱によって置換されているが、コアに蛇紋石化を免れたカンラン石が残っている場合もある。蛇紋石化

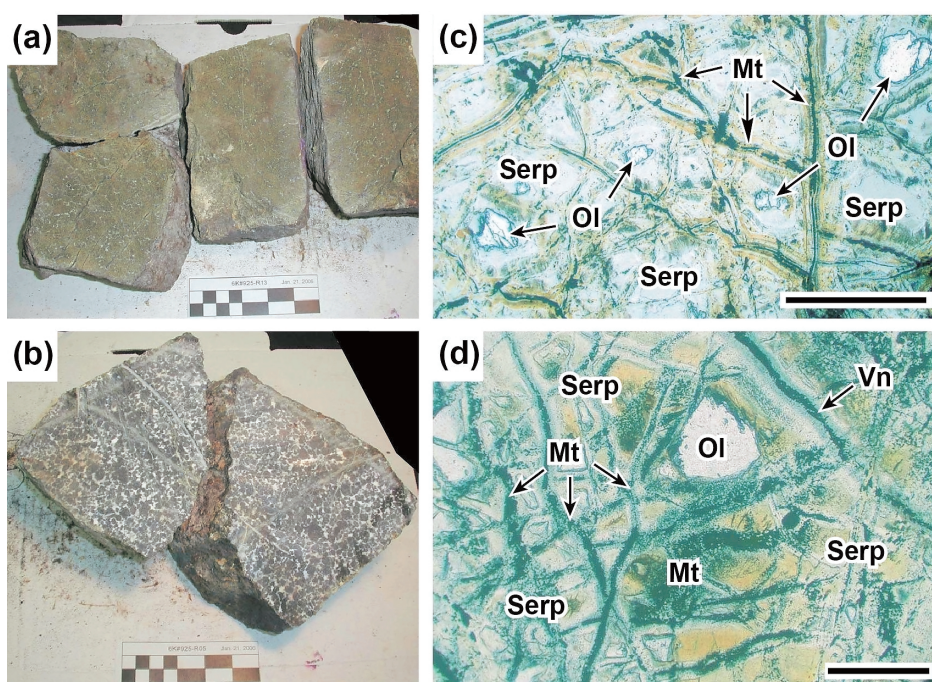


Fig. 21 Photographs of (a) plagioclase dunite and (b) troctolite and photomicrographs of (c) plagioclase dunite and (d) troctolite from the Uraniwa-Hills. Mineral abbreviations: Serp = serpentine, Mt = magnetite, Ol = olivine, Cpx = clinopyroxene, Pl = plagioclase, Vn = serpentine + magnetite vein. Scale bars represent 0.5 mm.

したカンラン岩からしばしば報告されるブルース石は、本研究のトロクトライトには認められなかった。一方、微量の滑石が蛇紋石と共に存在する試料が認められた。カンラン石と共に存在する斜長石も強く変質を被っており、主としてぶどう石もしくは少量のグロシュラーによって置換されている。また、カンラン石と斜長石の接触部には、非常に細粒の緑泥石からなるハローがしばしば認められる。

4.3 ウラニワ超マフィック岩の蛇紋石化反応

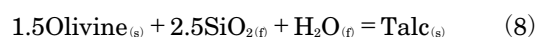
蛇紋石化した大洋底カンラン岩からは、これまでに蛇紋石と共にしばしばブルース石が報告されている (Bach *et al.*, 2004)。しかし、本研究のトロクトライト中のカンラン石はすべて蛇紋石と磁鉄鉱によって置換されており、ブルース石は変質鉱物として出現していない。

ブルース石は SiO_2 に富んだ環境では安定に存在できず、以下の反応により蛇紋石へと分解することが知られている。

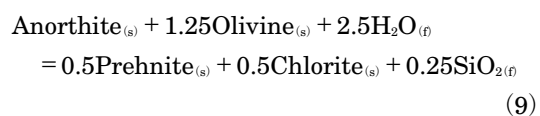


そのため、変質鉱物としてブルース石を含まない本研

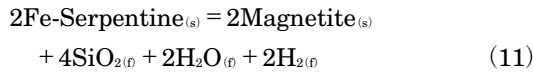
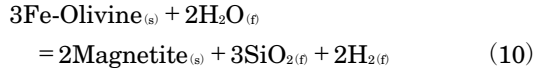
究のトロクトライトは、 SiO_2 を多く含んだ熱水と変質したことが示唆される。本研究試料に比較的高 SiO_2 条件下で安定な滑石が少量認められるのも、この考察と整合的である。



トロクトライトの変質をもたらした高 SiO_2 条件は、斜長石の存在によって引き起こされたものである可能性が高い。なぜなら、本研究試料に認められるぶどう石による斜長石の置換反応は、多量の SiO_2 の放出を伴うからである。また、斜長石とカンラン石の間にある緑泥石のハローは、斜長石の分解によって供給される Al とカンラン石の分解によって供給される Mg によって生成すると考えられる。斜長石とカンラン石がぶどう石と緑泥石に分解されるという斜長石—カンラン石の変質反応は、以下のように書くことができる。



このような高 SiO_2 条件における蛇紋石化作用では、磁鉄鉱の晶出が抑制され、 H_2 の発生量が低下すると考えられる。



ここで、Fe-Olivine と Fe-Serpentine はそれぞれ Olivine と Serpentine の Fe 端 成 分 (Fayalite と Gre-enalite) を表す。そこで、トロクトライトのように斜長石を含む岩石の蛇紋石化作用によっても十分な量の H_2 が発生するかどうかを検証するために、トロクトライト—海水反応の熱力学シミュレーションを行った。その結果、トロクトライトの変質に伴う熱水の Si 濃度は、一般的なカンラン岩のそれよりもやや高くなるものの、 H_2 の発生量はカンラン岩に匹敵することがわかった (Fig. 22)。すなわち、これまで知られていた典型的なマントルカンラン岩ではなく、斜長石を含むトロクトライトの熱水変質によっても H_2 に富んだ熱水が生成することがわかった。

しかしながら、かいいいフィールドの熱水の Si 濃度はモデルで予想されたものよりも遥かに高く、石英の飽和濃度とほぼ等しい (Gallant and Von Damm,

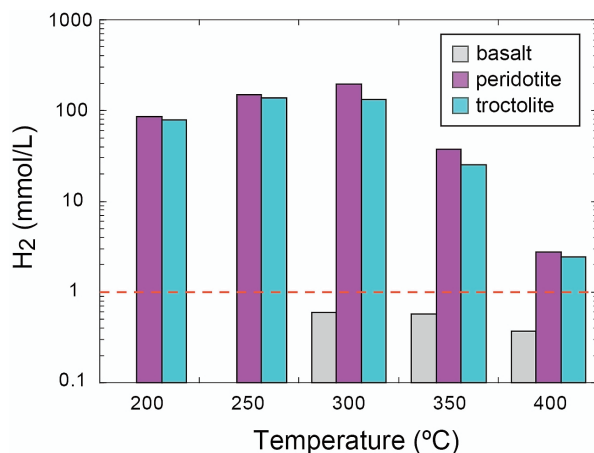
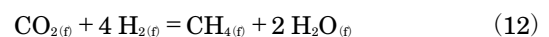


Fig. 22 Comparison of predicted fluid H_2 concentrations during hydrothermal alteration of peridotite, troctolite, and basalt for a range of temperatures at 500 bar and a water/rock ratio equal to one. Calculations were performed with the aid of the computer program EQ3/6 (Wolery, 1992).

2006; Kumagai *et al.*, 2008)。このような高濃度の Si は玄武岩と反応した熱水においては普遍的に認められるが、トロクトライトを含めた超マフィック岩との反応でできた熱水としては有り得ないほどに高い値である (Wetzel and Shock, 2000)。事実、この高い Si 濃度は“かいいい熱水玄武岩起源説”の根拠の一つともなっていた。したがって、トロクトライトの変質によってできた H_2 に富む熱水に、なぜ玄武岩の変質に特徴的な高濃度の Si が含まれるのかを明らかにする必要がある。ヒントはかいいい熱水フィールドが存在している白鳳海丘にあった。白鳳海丘は、これまでの私たちの調査によって、玄武岩で出来た海山であることがわかっていた (Kumagai *et al.*, 2008)。このことは、かいいいフィールドの熱水が少なくとも噴出直前の最終段階で玄武岩と反応している可能性を示唆する。そこで、トロクトライトとの反応によってできた H_2 に富む熱水が、その後玄武岩と反応するとどのように組成が変化するかを検討した。計算の結果、Si の組成はほんの少量の玄武岩との反応によって、すぐに石英に飽和してしまうのに対して、 H_2 は少量の玄武岩との反応ではほとんど変化しないことがわかった (Fig. 23)。これは、玄武岩が変質反応に伴って多量の SiO_2 を放出することができるため、熱水の Si 濃度をバッファーする能力に優れている一方で、多量の H_2 を酸化する能力は低いことに起因する。このことから、かいいいフィールドの“ H_2 が多いのに SiO_2 も多い”という奇妙な組成の熱水が、蛇紋石化を受けた熱水がその後少量の玄武岩と反応するという2段階の熱水作用 (ハイブリッドモデル) によって生成され得るということがわかった (Fig. 24)。

かいいいフィールドの熱水のもうひとつの特徴が、低い CH_4 濃度である。カンラン岩ホストの熱水では、高い H_2 濃度と共に高い CH_4 濃度を示すことが報告されている (Charlou *et al.*, 2002)。一方、かいいい熱水の CH_4 濃度は H_2 濃度が高いにも関わらず、玄武岩ホスト熱水のそれとほとんど変わらない (Van Dover *et al.*, 2001; Takai *et al.*, 2004; Gallant and Von Damm, 2006; Kumagai *et al.*, 2008)。 H_2 に富んだカンラン岩ホスト熱水に認められる高濃度の CH_4 は、 CO_2 の還元によって生み出されると考えられている。



この反応による CO_2 から CH_4 への還元は、一般的な熱水の温度・圧力条件においては反応速度が非常に遅

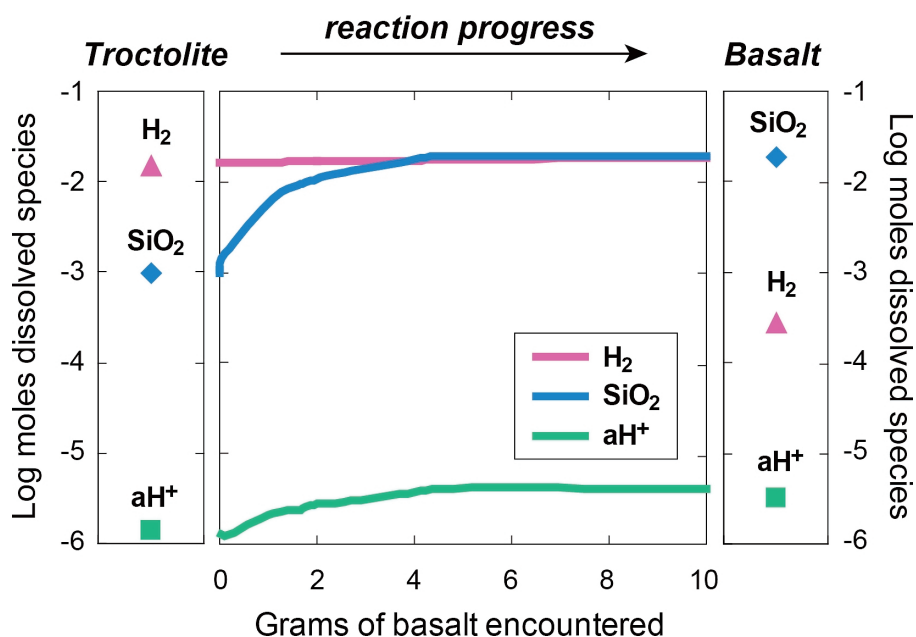


Fig. 23 Change in H_2 - and SiO_2 -concentrations and pH of the hydrothermal solution as a function of weight of basalt encountered and reacted with the solution at 400°C and 500 bar (modified from Nakamura *et al.*, 2009). Predicted fluid compositions produced by hydrothermal alteration of troctolite and basalt at the condition of 400°C , 500 bar, and water/rock ratio of one are also shown. Note that reactions with only small amounts of basalt (< 5 g basalt per kg fluid) in a hydrothermal upflow zone can drastically increase SiO_2 in hydrothermal fluids that previously reacted with troctolite, whereas H_2 is not predicted to decrease notably during interactions with such small amounts of basalt.

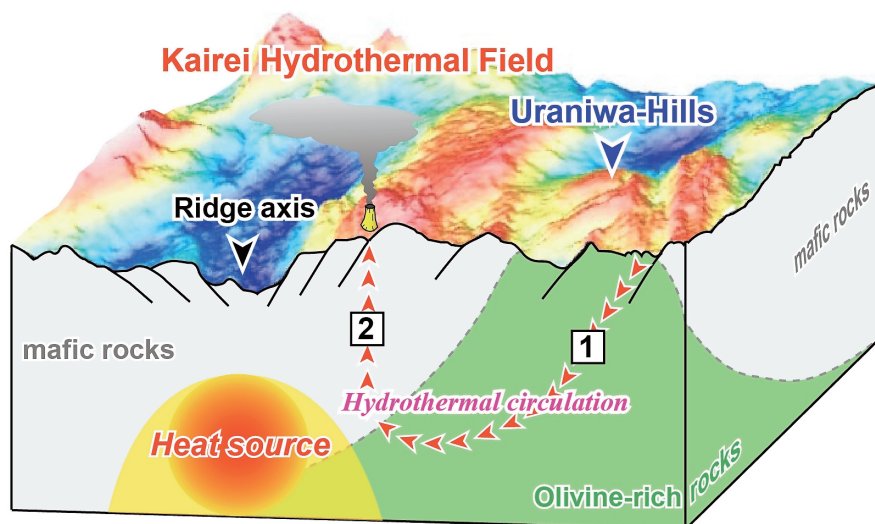


Fig. 24 Schematic representation of the hydrothermal system at the Kairei hydrothermal field (after Nakamura *et al.*, 2009). (1) Hydrothermal reaction of circulating seawater with the troctolitic rocks in the Uraniwa-Hills results in the unusually H_2 -rich, but CH_4 -poor, hydrothermal fluid. (2) Subsequent reaction with basaltic rocks underlying the Kairei hydrothermal field could cause the high concentration of SiO_2 in the Kairei fluid.

いことが知られている (Seewald *et al.*, 2006)。そのため、カンラン岩ホストの熱水系における CO_2 の還元は、金属合金もしくはその酸化物 (例えば, Fe-Ni 合金, 磁鉄鉱, クロム鉄鉱) の触媒作用が重要な役割を果たしていると考えられている (Horita and Berndt, 1999; Foustoukos and Seyfried, 2004)。事実, これまで知られているカンラン岩ホスト熱水の酸化還元状態は, 炭素種として CO_2 よりも CH_4 の方が安定な条件にありながら, 実際には CH_4 より有意に多い CO_2 を含んでいる。このことは, カンラン岩ホスト熱水中の CH_4 濃度が酸化還元平衡のみで決まっているわけではないことを明瞭に示している。熱水実験によると, カンラン岩の蛇紋石化に際して, CO_2 の CH_4 への還元には Fe-Ni 合金 (例えば, アウルワ鉱: NiFe) が重要な役割を果たしている可能性があるという指摘されている (Horita and Berndt, 1999)。一般的なマントルカンラン岩は, 多くの Ni を含有していることが良く知られている。これに対して, トロクトライトの Ni 含有量はマントルカンラン岩に比べて明瞭に低い (Nakamura *et al.*, 2009)。このことが, トロクトライトの蛇紋石化における Fe-Ni 合金の出現を抑制し, CO_2 の還元反応が十分に進まない原因になっている可能性がある。また, Fe-Ni 合金は蛇紋石化反応最初期の極度の還元的条件においてのみ出現すると考えられるが (Frost, 1985; Klein and Bach, 2008), 前述のようにトロクトライトはその変質の際に斜長石の影響により高 SiO_2 条件で変質しており, 蛇紋石化反応最初期においてもマントルカンラン岩ほど低酸素分圧条件に達しなかった可能性は高い。実際に, 本研究のトロクトライト中には Fe-Ni 合金は確認されおらず, このことが H_2 に富んだきれいなフィールドの熱水中に CH_4 が少ない原因となっているかもしれない。

5. おわりに

水と岩石の境界領域を扱う変質岩岩石学は, 岩石を扱う分野の中ではやや異端であると言えるかもしれない。いわゆる正統的岩石学である, メルト—固相反応を扱う火成岩岩石学や, 主として固相—固相反応を扱う変成岩岩石学の研究にとっては, 後から被る水—岩石反応による変質作用はむしろオリジナルの情報を上書きして消してしまう憎むべき現象である場合も少なくない。私自身, 変質岩研究とともに, オリジナルな岩石の情報を読み取るための研究も行っており (例え

ば, 中村ほか, 2000; Kato and Nakamura, 2003), その際には変質を疎ましく思うことも正直無いわけではない。しかしながら, 表層に液体の水を湛える岩石惑星「地球」において, 水—岩石反応は表層の物質循環を支配する極めて重要なプロセスであり, これを理解することには大きな意義がある。例えば, 低温の水—岩石反応である風化作用は, 表層物質循環や環境, そして海洋組成を考える上で最も重要な鍵となるプロセスの一つである。また, 高温の水—岩石反応は, その産物である熱水性金属鉱床が人類に古くから多大な恩恵を授けてきた。そのため, 高温の水—岩石反応を研究する人間の多くが鉱床学の研究者であると言っても差し支えないくらいに, この分野の研究の発展には鉱床学者の貢献が大きい。さらに海底熱水噴出孔の発見以来, 水—岩石反応によって生み出される熱水環境は生命の誕生と進化にも重要な役割を果たしてきたことがわかってきており, 水—岩石反応は地球科学者のみならず生物学の研究者の興味までも引くようになった。

おもしろいことに, 水—岩石反応の研究は注目する元素を変えるだけで実に様々な対象に応用することができる。例えば, 重金属元素の挙動に注目すれば, 金属鉱床の成因に迫ることができ, 二酸化炭素の挙動に注目すれば, 環境変動のメカニズムに迫ることになり, はたまた生命必須元素の挙動に注目すれば, 地球と生命の共進化の歴史に迫ることもできてしまう。私のこれまでの研究の歩みの中でも, “水—岩石反応の地球化学” という枠を逸脱することの無い, ある意味平凡な研究姿勢を貫きながらも, しかしこの水—岩石反応というテーマの持つ大きなポテンシャルのお陰で, 様々な切り口から多様なテーマに取り組むことができ, 研究を大いに楽しませてもらっていると思う。今後とも, 水—岩石反応を様々な切り口で応用することによって, 様々な新しいテーマにチャレンジしていきたいと考えている。その一つとして現在興味を持って取り組んでいるのは, 海底熱水系における水—岩石反応とその生成物である熱水, そしてその熱水を食べる生物までを加えた「岩石—水—生命」間の化学システムティクスの理解に向けた研究である。海底熱水系における化学合成微生物は, 水—岩石反応の産物である熱水に含まれる様々な物質を用いて化学反応 (代謝) を起こし, そのエネルギーによって生物活動を支えている。したがって, これまでの「水—岩石の化学」に「水—生命の化学」を加えることで, 生物活動

とそれを支える熱水活動、さらにはその背景となる地質活動までもを含めた全体を化学というツールで記述し、理解していくことができるはずである。この新たな取り組みは、海洋研究開発機構の高井研博士と共に進めているところであり、その成果は少しずつ形になり始めている（中村・高井, 2009, 2011; Takai and Nakamura, 2010, 2011）。本論にはこれら直近の研究についての紹介は盛り込まなかったが、もし興味のある読者がおられたら、ぜひこれらの文献も参照されたい。

謝 辞

著者を日本地球化学会奨励賞に推薦して下さった海洋研究開発機構の鈴木勝彦博士と、著者に本章受賞という荣誉を与えて下さった日本地球化学会ならびに本学会員の皆様に深く感謝いたします。私の研究は、山口大学理学部において加藤泰浩先生（現在、東京大学工学部）に出会い、変質岩の地球化学的解析というテーマを頂いたことに全ての端を発しています。まったくのゼロから研究のイロハを教え込んで下さった加藤先生には、心から感謝しております。研究をはじめて間もないころ、先生から「やるからには、海底熱水系の理解に世界一深まった研究者になれ」と言われたことを今でも良く覚えています。世界一への道のりは未だ遥かに遠いのが現実ではありますが、今後ともこの目標に向かって一歩ずつ確実に前進し、海底熱水系への理解を深めていけるよう精進を続けて行きたいと思っています。

学生時代の研究においては、学部から博士課程の終わりまで、終始東京大学海洋研究所の石井輝秋先生と玉木賢策先生に研究試料や分析設備の提供など多岐に渡ってご支援を頂きました。この時に得た、山口大学では得ることのできなかったであろう多くの経験や人との出会いが、その後の研究人生において大きな糧となっています。大学を出た後、海洋研究開発機構の鈴木勝彦博士のところにポスドクとして置いて頂いたことが、自分の研究を大きく発展させる転機になりました。突然の押し掛けポスドクだったにも関わらず、快く迎え入れて下さった鈴木博士と、地球内部変動研究センター地球内部試料データ解析研究プログラム（当時）の皆様には本当に感謝しております。鈴木博士との研究を通じて、新しい研究環境と多くの研究者との出会いに恵まれ、研究の幅を大きく広げることができました。また海洋研究開発機構では、熊谷英憲博

士に2006年のインド洋航海に誘って頂いたことがポスドク時代の研究の方向性を決めました。それ以降、現在に至るまでインド洋研究グループの一員として、年一回のモーリシャス詣を欠かさないほどにインド洋の研究にのめり込むことになっています。海洋研究開発機構におけるもう一つの大きな出会いは、熊谷博士に誘っていただいたインド洋航海を通じて高井研博士と研究をするようになったことです。それまでほとんど考えたこともなかった生物の世界が、私の研究する水—岩石反応と密接に、そして化学的に繋がっていると知った時の衝撃は忘れることができません。この出会いによって、私の研究対象としての海底熱水系像は、これまでの「岩石」と「水」に加えて「生命」を含んだものへと大きく発展することになりました。ここに記して、これらの方々へ感謝申し上げます。

さらに、ここにすべて名前を挙げることはできませんでしたが、私の研究は多くの方々の協力と援助に支えて頂いております。この場をお借りして、深く感謝の意を表します。そして最後に、私の日々の研究活動を理解し、支えてくれている妻と子供たちに感謝いたします。

引用文献

- Alt, J. C. (2003) Hydrothermal fluxes at mid-ocean ridges and on ridge flanks. *Comptes Rendus Geosciences*, **335**, 853–864.
- Alt, J. C. and Teagle D. A. H. (1999) The uptake of carbon during alteration of ocean crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 1527–1535.
- Alt, J. C., Laverne, C. and Muehlenbachs, K. (1985) Alteration of the upper oceanic crust: mineralogy and processes in DSDP hole 504B, leg 83. In: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 83* (eds. R. N. Anderson, J. Honnorez, A. C. Honnorez, J. C. Alt, R. Emmermann, P. D. Kempton, H. Kinoshita, C. Laverne, M. J. Mottl and R. Newmark), U.S. Government Printing Office, 217–248.
- Alt, J. C., Honnorez, J., Laverne, C. and Emmermann, R. (1986) Hydrothermal Alteration of a 1 km section through the upper oceanic crust, Deep Sea Drilling Project Hole 504B: mineralogy, chemistry, and evolution of seawater-basalt interactions. *Journal of Geophysical Research*, **91**, 10309–10335.
- Alt, J. C., Laverne, C., Vanko, D. A., Tartarotti, P., Teagle, D. A. H., Bach, W., Zuleger, E., Erzinger, J., Honnorez, J., Pezard, P. A., Becker, K., Salisbury, M. H. and Wilkens, R. H. (1996) Hydrothermal alteration of a section of upper oceanic crust in the eastern equatorial Pacific: a synthesis of results from Site 504 (DSDP Legs 69, 70 and 83, and ODP Legs 111, 137, 140 and 148). In: *Proceedings of*

- the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 148* (eds. Alt, J. C., Kinoshita, H., Stokking, L. B. and Michael, P. J.), Ocean Drilling Program, 417–434.
- Bach, W., Peucker-Ehrenbrink, B., Hart, S. R. and Blusztajn, J. S. (2003) Geochemistry of hydrothermally altered oceanic crust: DSDP/ODP Hole 504B - Implications for seawater-crust exchange budgets and Sr- and Pb-isotopic evolution of the mantle. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **4**, 8904, DOI: 10.1029/2002 GC000419.
- Bach, W., Garrido, C. J., Paulick, H., Harvey, J. and Rosner, M. (2004) Seawater-peridotite interactions: First insight from ODP Leg 209, MAR 15°N. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **5**, Q09F26, DOI: 10.1029/2004 GC000744.
- Berner, R. A. (1989) Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Global and Planetary Change*, **75**, 97–122.
- Berner, R. A. (1991) A model for atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, **291**, 339–376.
- Berner, R. A., Lasaga, A. C. and Garrels, R. M. (1983) The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science*, **283**, 641–683.
- Bloch, S. (1980) Some factors controlling the concentration of uranium in the world ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 373–377.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P. and Holm, N. (2002) Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology*, **191**, 345–359.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Konn, C., Birot, D., Sudarikov, S., Jean-Baptiste, P., Fouquet, Y. and Scientific Party of the SERPENTINE cruise (2008) High hydrogen and abiotic hydrocarbons from new ultramafic hydrothermal sites between 12°N and 15°N on the Mid Atlantic Ridge-Results of the SERPENTINE cruise. *EOS Transactions, American Geophysical Union*, **88**, Fall Meeting Supplement, Abstract T51F-04.
- Collerson, K. D. and Kamber, B. S. (1999) Evolution of the continents and the atmosphere inferred from Th-U-Nb systematics of the depleted mantle. *Science*, **283**, 1519–1522.
- Connolly, J. A. and Cesare, B. (1993) C-O-H-S fluid composition and oxygen fugacity in graphitic metapelites. *Journal of Metamorphic Geology*, **11**, 379–388.
- Corliss, J. B., Dymond, J., Gordon, L. I., Edmond, J. M., Von Herzen, R. P., Ballard, R. D., Green, K., Williams, D., Bainebridge, A., Crane, K. and van Andel, T. H. (1979) Submarine thermal springs on the Galapagos Rift. *Science*, **203**, 1073–1083.
- Criss, R. E. (1995) Stable isotope distribution: variations from temperature, organic and water-rock interactions. In: *Global Earth Physics-A handbook of physical constraints* (ed. Thomas, J. A.), AGU Reference Shelf, 1, American Geophysical Union, 292–307.
- de Ronde, C. E. J., Channer, D. M. D., Faure, K., Bray, C. J. and Spooner, E. T. C. (1997) Fluid chemistry of Archean seafloor hydrothermal vents: Implications for the composition of circa 3.2 Ga seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 4025–4042.
- Dick, H. J. B., Natland, J. H., Alt, J. C., Bach, W., Bideau, D., Gee, J. S., Haggas, S., Hertogen, J. G. H., Hirth, G., Holm, P. M., Ildefonse, B., Iturrino, G. J., John, B. E., Kelley, D. S., Kikawa, E., Kingdon, A., LeRoux, P. J., Maeda, J., Meyer, P. S., Miller, D. J., Naslund, H. R., Niu, Y. -L., Robinson, P. T., Snow, J., Stephen, R. A., Trimby, P. W., Worm, H. -U. and Yoshinobu, A. (2000) A long in situ section of the lower ocean crust: results of ODP Leg 176 drilling at the Southwest Indian Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, **179**, 31–51.
- Douville, E., Charlou, J. L., Oelkers, E. H., Bienvenu, P., Colon, C. F. J., Donval, J. P., Fouquet, Y., Prieur, D. and Appriou, P. (2002) The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, **184**, 37–48.
- Edmond, J. M., Measures, C. I., McDuff, R. E., Chan, L. H., Collier, R., Grant, B., Gordon, L. I. and Corliss, J. B. (1979) Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: The Galapagos data. *Earth and Planetary Science Letters*, **46**, 1–18.
- Edmond, J. M., Von Damm, K. L., McDuff, R. E. and Measures, C. I. (1982) Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal. *Nature*, **297**, 187–191.
- Elderfield, H. and Schultz, A. (1996) Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **24**, 191–224.
- Elliott, T., Zindler, A. and Bourdon, B. (1999) Exploring the kappa conundrum: the role of recycling in the lead isotope evolution of the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **169**, 129–145.
- Expedition 309 Scientists (2005) Superfast spreading rate crust 2: a complete in situ section of upper oceanic crust formed at a superfast spreading rate. *Integrated Ocean Drilling Program Preliminary Report*, **309**, DOI: 10.2204/iodp.pr.309.2005.
- Foustoukos, D. I. and Seyfried, W. E., Jr. (2004) Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: the role of chromium-bearing catalysts. *Science*, **304**, 1002–1005.
- Frost, B. R. (1985) On the stability of sulfides, oxides, and native metals in serpentinite. *Journal of Petrology*, **26**, 31–63.
- Fujii, T., Yamashita, S., Ishii, T., Tainosho, Y., Langmuir, C. H., Nakada, S., Matsumoto, S., Harada, Y., Takahashi, N. and Hirose, K. (1995) Petrological sampling at the Ro-

- driguez Triple Junction in the Indian Ocean. In: *Rodriguez Triple Junction Expedition in the Indian Ocean* (eds. Tamaki, K. and Fujimoto, H.), Ocean Research Institute, The University of Tokyo, 68–87.
- Gallant, R. M. and Von Damm, K. L. (2006) Geochemical controls on hydrothermal fluids from the Kairei and Edmond Vent Fields, 23°–25°S, Central Indian Ridge. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **7**, Q06018. DOI: 10.1029/2005 GC001067.
- Gamo, T., Chiba, H., Yamanaka, T., Okudaira, T., Hashimoto, J., Tsuchida, S., Ishibashi, J., Kataoka, S., Tsunogai, U., Okamura, K., Sano, Y. and Shinjo, R. (2001) Chemical characteristics of newly discovered black smoker fluids and associated hydrothermal plumes at the Rodriguez Triple Junction, Central Indian Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, **193**, 371–379.
- German, C. R. and Von Damm, K. L. (2004) Chapter 6.10: Hydrothermal Processes. In: *The Treatise of Geochemistry* (eds. Turekian, K. K. and Holland, H. D.), Elsevier, 181–222.
- Hajash, A. (1975) Hydrothermal processes along mid-ocean ridges: An experimental investigation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **53**, 205–226.
- Hajash, A. and Archer, P. (1980) Experimental seawater/basalt interactions: Effects of cooling. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **75**, 1–13.
- Hart, S. R. and Staudigel, H. (1982) The control of alkalies and uranium in sea water by ocean crust alteration. *Earth and Planetary Science Letters*, **58**, 202–212.
- Hashimoto, J., Ohta, S., Gamo, T., Chiba, H., Yamaguchi, T., Tsuchida, S., Okudaira, T., Watabe, H., Yamanaka, T. and Kitazawa, M. (2001) First hydrothermal vent communities from the Indian Ocean discovered. *Zoological Science*, **18**, 717–721.
- Hekinian, R., Fevrier, M., Bischoff, J. L., Picot, P. and Schanks, W. C. (1980) Sulfide deposits from the East Pacific Rise near 21°N. *Science*, **207**, 1433–1444.
- Hickman, A. H. (1990) Pilbara and Hamersley basin. In: *Third International Archean Symposium Excursion Guidebook* (eds. Ho, S. E., Glover, J. E., Myers, J. S. and Muhling, J. R.), University of Western Australia, 1–25.
- Hofmann, A. W. and White, W. M. (1982) Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, **57**, 421–436.
- Holland, H. D. (1984) *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans*. Princeton University Press, pp. 582.
- Holland, T. J. B. and Powell, R. (1991) A Compensated-Redlich-Kwong (CORK) equation for volumes and fugacities of CO₂ and H₂O in the range 1 bar to 50 kbar and 100–1600°C. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **109**, 265–273.
- Holland, T. J. B. and Powell, R. (1998) An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, **16**, 309–343.
- Holloway, J. R. (1977) Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids. In: *Thermodynamics in Geology* (ed. Fraser, D.), Reidel, 161–181.
- Holloway, J. R. (1981) Compositions and volumes of supercritical fluids. In: *Fluid Inclusions: Applications to Petrology* (eds. Hollister, L. S. and Crawford, M. L.), Mineralogical Society of Canada, 13–38.
- Honsho, C., Tamaki, K. and Fujimoto, H. (1996) Three-dimensional magnetic and gravity studies of the Rodriguez Triple Junction in the Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research*, **101**, 15837–15848.
- Horita, J. and Berndt, M. E. (1999) Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science*, **285**, 1055–1057.
- Humphris, S. E., Thompson, R. N. and Marriner, G. F. (1980) The mineralogy and geochemistry of basalt weathering, Holes 417A and 418A. In: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 51–53* (eds. Shipboard Scientific Parties), U.S. Government Printing Office, 1201–1217.
- Hunter, A. G., Kempton, P. D. and Greenwood, G. P. (1999) Low-temperature fluid-rock interaction - an isotopic and mineralogical perspective of upper crustal evolution, eastern flank of the Juan de Fuca Ridge (JdFR), ODP Leg 168. *Chemical Geology*, **155**, 3–28.
- Imai, E., Honda, H., Hatori, K., Brack, A. and Matsuno, K. (1999) Elongation of oligopeptides in a simulated submarine hydrothermal system. *Science*, **283**, 831–833.
- Ishibashi, J. and Urabe, T. (1995) Hydrothermal activity related to arc-backarc magmatism in the western Pacific. In: *Backarc Basins: Tectonics and Magmatism* (ed. B. Taylor), Plenum Press, 451–495.
- Ishikawa, T. and Nakamura, E. (1994) Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes. *Nature*, **370**, 205–208.
- James, R. H., Allen, D. E., Seyfried, W. E., Jr. (2003) An experimental study of alteration of oceanic crust and terrigenous sediments at moderate temperatures (51 to 350 °C): Insights as to chemical processes in near-shore ridge-flank hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 681–691.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H. and Helgeson, H. C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions for 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Computers and Geosciences*, **18**, 899–947.
- Kato, Y. and Nakamura, K. (2003) Origin and global tectonic significance of Early Archean cherts from the Marble Bar greenstone belt, Pilbara Craton, Western Australia. *Precambrian Research*, **125**, 191–243.
- Kitajima, K., Maruyama, S., Utsunomiya, S. and Liou, J. G. (2001) Seafloor hydrothermal alteration at an Archean mid-ocean ridge. *Journal of Metamorphic Geology*, **19**, 583–599.
- Klein, F. and Bach, W. (2009) Fe-Ni-Co-O-S phase relations

- in peridotite-seawater interactions. *Journal of Petrology*, **50**, 37–59.
- Kristmannsdottir, H. (1975) Hydrothermal alteration of basaltic rocks in Icelandic geothermal areas. *Proceedings of the Second U. N. Symposium on the Development and Utilization of Geothermal Resources*, 441–445.
- Kumagai, H., Nakamura, K., Morishita, T., Toki, T., Okino, K., Shibuya, T., Sawaguchi, T., Neo, N., Joshima, M., Sato, T. and Takai, K. (2008) Geological background of the Kairei and Edmond hydrothermal vent fields along the Central Indian Ridge: Insights into the distinct chemistry between their vent fluids. *Geofluids*, **8**, 239–251.
- Kump, L. R. (2008) The rise of atmospheric oxygen. *Nature*, **451**, 277–278.
- Laverne, C., Belarouchi, A. and Honnorez, J. (1996) Alteration mineralogy and chemistry of the upper oceanic crust from Hole 896A, Costa Rica Rift. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 148* (eds. J. C. Alt, H. Kinoshita, L. B. Stokking and P. J. Michael), Ocean Drilling Program, 151–170.
- LePichon, X. and Langseth, M. G., Jr. (1969) Heat flow from the mid-ocean ridges and sea-floor spreading. *Tectonophysics*, **8**, 319–344.
- Lister, C. R. B. (1972) On the thermal balance of a mid-ocean ridge. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, **26**, 515–535.
- Melchert, B., Devey, C. W., German, C. R., Lackschewitz, K. S., Seifert, R., Walter, M., Mertens, C., Yoerger, D. R., Baker, E. T., Paulick, H. and Nakamura, K. (2008) First evidence for high-temperature off-axis venting of deep crustal/mantle heat: the Nibelungen hydrothermal field, southern Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, **275**, 61–69.
- Mevel, C. (1980) Mineralogy and chemistry of secondary phases in low temperature altered basalts from Deep Sea Drilling Project Legs 51, 52, and 53. In: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 51-53* (eds. Shipboard Scientific Parties), U.S. Government Printing Office, 1299–1317.
- 都城秋穂 (1965) 変成岩と変成帯. 岩波書店, pp. 458.
- Mottl, M. J. (1983) Metabasalts, axial hot springs and the structure of hydrothermal systems at mid-ocean ridges. *Geological Society of America Bulletin*, **94**, 161–180.
- Mottl, M. J. and Holland, H. D. (1978) Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater - I. Experimental results for major and minor components of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 1103–1115.
- Mottl, M. J. and Seyfried, W. E., Jr. (1980) Sub-seafloor hydrothermal systems: rock- vs. seawater-dominated. In: *Seafloor Spreading Centers: Hydrothermal Systems* (eds. P. A. Rona and R. P. Lowell), Dowden, Hutchinson and Ross, 66–82.
- 中村謙太郎 (2001) 南西インド洋海嶺における中央海嶺玄武岩の低温熱水変質作用. 資源地質, **51**, 121–132.
- 中村謙太郎・加藤泰浩 (2000) 太古代初期 (3.5 Ga) の海底熱水活動による海洋地殻の炭酸塩化作用とその CO₂シンクとしての重要性: I. 鉱物記載. 資源地質, **50**, 79–92.
- 中村謙太郎・加藤泰浩 (2002) 太古代初期 (3.5 Ga) の海底熱水活動による海洋地殻の炭酸塩化作用とその CO₂シンクとしての重要性: II. 全岩化学組成. 資源地質, **52**, 147–162.
- Nakamura, K. and Kato, Y. (2002) Carbonate minerals in the Warrawoona Group, Pilbara Craton: Implications for continental crust, life, and global carbon cycling in the early Archean. *Resource Geology*, **52**, 91–100.
- Nakamura, K. and Kato, Y. (2004) Carbonatization of oceanic crust by the seafloor hydrothermal activity and its significance as a CO₂ sink in the Early Archean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 4595–4618.
- Nakamura, K. and Kato, Y. (2007) A new geochemical approach for constraining a marine redox condition of Early Archean. *Earth and Planetary Science Letters*, **261**, 296–302.
- Nakamura, H. and Iwamori, H. (2009) Contribution of slab-fluid in arc magmas beneath the Japan arcs. *Gondwana Research*, **16**, 431–445.
- 中村謙太郎・高井研 (2009) 海底熱水系の物理・化学的多様性と化学合成微生物生態系の存在様式. 地学雑誌, **118**, 1083–1130.
- 中村謙太郎・高井研 (2011) 海底熱水系の生物地球化学: 海底熱水の化学的多様性は熱水生態系を規定するか? 地球化学, **45**, 281–301.
- 中村謙太郎・加藤泰浩・石井輝秋 (1999) インド洋中央海嶺ロドリゲス三重会合点における熱水変質玄武岩類の地球化学. 資源地質, **49**, 15–28.
- 中村謙太郎・藤永公一郎・加藤泰浩 (2000) 四万十帯北帯に分布する現地性玄武岩の希土類元素組成とその起源に関する示唆. 岩石鉱物科学, **29**, 175–190.
- 中村謙太郎・淡路俊作・牟田徹・加藤泰浩 (2007) 海洋地殻の低温変質に伴う二酸化炭素の固定—グローバル炭素循環における重要性—. 月刊地球, **29**, 635–642.
- Nakamura, K., Kato, Y., Tamaki, K. and Ishii, T. (2007) Geochemistry of hydrothermally altered basaltic rocks from the Southwest Indian Ridge near the Rodriguez Triple Junction. *Marine Geology*, **239**, 125–141.
- Nakamura, K., Morishita, T., Bach, W., Klein, F., Hara, K., Okino, K., Takai, K. and Kumagai, H. (2009) Serpentinized troctolites exposed near the Kairei Hydrothermal Field, Central Indian Ridge: Insights into the origin of the Kairei hydrothermal fluid supporting a unique microbial ecosystem. *Earth and Planetary Science Letters*, **280**, 128–136.
- Nielsen, S. G. (2010) Potassium and uranium in the upper mantle controlled by Archean oceanic crust recycling. *Geology*, **38**, 683–686.
- Nishiyama, T. (1990) CO₂-metasomatism of a metabasite block in a serpentinite melange from the Nishisonogi metamorphic rocks, southwest Japan. *Contributions to*

- Mineralogy and Petrology*, **104**, 35-46
- Pertsev, N. N. and Rusinov, V. L. (1980) Mineral assemblages and processes of alteration in basalts at Deep Sea Drilling Project Sites 417 and 418. In: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 51-53* (eds. Shipboard Scientific Parties), U.S. Government Printing Office, 1219-1243.
- Peucker-Ehrenbrink, B., Bach, W., Hart, S. R., Blusztajn, J. S. and Abbruzzese, T. (2003) Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations in oceanic crust from DSDP/ODP Site 504 and 417/418. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **4**, 8911, DOI: 10.1029/2002 GC000414.
- Ramirez-Llodra, E., Shank, T. M. and German C. R. (2007) Biodiversity and biogeography of hydrothermal vent species. *Oceanography*, **20**, 30-41.
- Rehkämper, M. and Hofmann, A. W. (1997) Recycled ocean crust and sediment in Indian Ocean MORB. *Earth and Planetary Science Letters*, **147**, 93-106.
- Robinson, P. T., Flower, M. F. J., Schminke, H. -U. and Ohnmacht, W. (1977) Low temperature alteration of oceanic basalt, DSDP Leg 37. In: *Initial reports of the Deep Sea Drilling Project, vol. 37* (eds. F. Aumento, W. G. Melson, J. M. Hall, H. Bougault, L. Dmitriev, J. F. Fischer, M. Flower, R. C. Howe, R. D. Hyndman, G. A. Miles, P. T. Robinson and T. L. Wright), U.S. Government Printing Office, 775-793.
- Ronov, A. B. and Yaroshevsky, A. A. (1969) Chemical composition of the Earth's crust. In: *The Earth's Crust and Upper Mantle* (ed. P. J. Hart), Geophysical Monograph, **13**, American Geophysical Union, 37-57.
- Seewald, J. S., Zolotov, M. Y. and McCollom, T. M. (2006) Experimental investigation of single carbon compounds under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 446-460.
- Seki, Y. (1973) Metamorphic facies of propylitic alteration. *The Journal of the Geological Society of Japan*, **79**, 771-780.
- Seyfried, W. E., Jr. and Bischoff, J. L. (1979) Low temperature basalt alteration by seawater: An experimental study at 70°C and 150°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 1937-1947.
- Seyfried, W. E., Jr. and Mottl, M. J. (1982) Hydrothermal alteration of basalt by seawater under seawater-dominated conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 985-1002.
- Spear, F. S. (1993) Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths. Monograph 1, Mineralogical Society of American, pp. 799.
- Spiess, F. N., Macdonald, K. C., Atwater, T., Ballard, R., Carranza, A., Cordoba, D., Cox, C., Diaz-Garcia, V., Francheteau, J., Guerrero, J., Hawkins, J., Haymon, R., Hessler, R., Juteau, T., Kastner, M., Larson, R., Luyendyk, B., MacDougall, D., Miller, S., Normark, W., Orcutt, J. and Rangin, C. (1980) East Pacific Rise: Hot springs and geophysical experiments. *Science*, **207**, 1421-1433.
- Staudigel, H., Muehlenbachs, K., Richardson, S. H. and Hart, S. R. (1981) Agents of low temperature ocean crust alteration. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **77**, 105-157.
- Staudigel, H., Hart, S., Shmincke, H. -U. and Smith, B. M. (1989) Cretaceous ocean crust at DSDP sites 417 and 418: Carbon uptake from weathering versus loss by magmatic outgassing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 3091-3094.
- Staudigel, H., Davies, G. R., Hart, S. R., Marchant, K. M. and Smith, B. M. (1995) Large scale Sr, Nd and O isotopic anatomy of altered oceanic crust: DSDP/ODP sites 417/418. *Earth and Planetary Science Letters*, **130**, 169-185.
- Staudigel, H., Plank, T., White, W. and Schmincke, H. U. (1996) Geochemical fluxes during seafloor alteration of the basaltic upper oceanic crust: DSDP Sites 417 and 418. In: *Subduction Top to Bottom* (eds. G. E. Bebout, D. W. Scholl, S. H. Kirby and J. P. Platt), Geophysical Monograph, **96**, American Geophysical Union, 19-38.
- Takai, K. and Nakamura, K. (2010) Compositional, physiological and metabolic variability in microbial communities associated with geochemically diverse, deep-sea hydrothermal vent fluids. In: *Geomicrobiology: Molecular and Environmental Perspective* (eds. L. L. Barton, M. Mandl and A. Loy), Springer, 251-283.
- Takai, K. and Nakamura, K. (2011) Archaeal diversity and community development in deep-sea hydrothermal vents. *Current Opinion in Microbiology*, **14**, 282-291.
- Takai, K., Gamo, T., Tsunogai, U., Nakayama, N., Hirayama, H., Nealson, K. H. and Horikoshi, K. (2004) Geochemical and microbiological evidence for a hydrogen-based, hyperthermophilic subsurface lithoautotrophic microbial ecosystem (HyperSLiME) beneath an active deep-sea hydrothermal field. *Extremophiles*, **8**, 269-282.
- Takai, K., Nakagawa, S., Reysenbach, A. L. and Hoek, J. (2006a) Microbial ecology of mid-ocean ridges and back-arc basins. In: *Back-arc Spreading Systems: Geological, Biological, Chemical and Physical Interactions* (eds. D. M. Christie, C. R. Fisher, S. M. Lee and S. Givens), Geophysical Monograph, **166**, American Geophysical Union, 185-213.
- Takai, K., Nakamura, K., Suzuki, K., Inagaki, F., Nealson, K. H. and Kumagai, H. (2006b) Ultramafics-Hydrothermalism-Hydrogenesis-HyperSLiME (UltraH³) linkage: A key insight into early microbial ecosystem in the Archean deep-sea hydrothermal systems. *Paleontological Research*, **10**, 269-282.
- Takenouchi, S. and Kennedy, G. C. (1964) The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures. *American Journal of Science*, **262**, 1055-1074.
- Talbi, E. H. and Honnorez, J. (2003) Low-temperature altera-

- tion of Mesozoic oceanic crust, Ocean Drilling Program Leg 185. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **4**, 8906, DOI: 10.1029/2002 GC000405.
- Tamaki, K. and Fujimoto, H. (1995) Introduction: outline of the R/V Hakuho-maru KH93-3 Research Cruise. In: *Rodriguez Triple Junction Expedition in the Indian Ocean* (eds. K. Tamaki and H. Fujimoto), Ocean Research Institute, The University of Tokyo, 5–20.
- Tatsumi, Y. (2003) The subduction factory: its role in the evolution of the Earth's crust and mantle. *Geological Society, London, Special Publications*, **219**, 55–80.
- Teagle, D. A. H., Alt, J. C., Bach, W., Halliday, A. N. and Erzinger, J. (1996) Alteration of upper oceanic crust in a ridge-flank hydrothermal upflow zone: mineral, chemical, and isotopic constraints from Hole 896A. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 148* (eds. J. C. Alt, H. Kinoshita, L. B. Stokking and P. J. Michael), Ocean Drilling Program, 119–150.
- Teagle, D. A. H., Bickle, M. J. and Alt, J. C. (2003) Recharge flux to ocean-ridge black smoker systems: a geochemical estimate from ODP Hole 504B. *Earth and Planetary Science Letters*, **210**, 81–89.
- Thompson, A. B. (1971) P_{CO_2} in low-grade metamorphism: zeolite, carbonate, clay mineral, prehnite relations in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2-H_2O$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **33**, 145–161.
- Tomasson, J. and Kristmannsdottir, H. (1972) High temperature alteration minerals and thermal brines, Reykjanes, Iceland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **36**, 123–134.
- Van Dover, C. L., Humphris, S. E., Fornari, D., Cavanaugh, C. M., Collier, R., Goffredi, S. K., Hashimoto, J., Lilley, M. D., Reysenbach, A. L., Shank, T. M., Von Damm, K. L., Banta, A., Gallant, R. M., Götz, D., Green, D., Hall, J., Harmer, T. L., Hurtado, L. A., Johnson, P., McKiness, Z. P., Meredith, C., Olson, E., Pan, I. L., Turnipseed, M., Won, Y., Young, C. R., III. and Vrijenhoek, R. C. (2001) Biogeography and Ecological setting of Indian Ocean hydrothermal vents. *Science*, **294**, 818–823.
- Veizer, J., Hoefs, J., Ridler, R. H., Jensen, L. S. and Lowe, D. R. (1989a) Geochemistry of Precambrian carbonates: I. Archean hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 845–857.
- Veizer, J., Hoefs, J., Lowe, D. R. and Thurston, P. C. (1989b) Geochemistry of Precambrian carbonates: II. Archean greenstone belts and Archean sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 859–871.
- Von Damm, K. L. (1995) Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids. In: *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions* (eds. S. E. Humphris, R. A. Zierenberg, L. S. Mullineaux and R. E. Thomson), Geophysical Monograph, **91**, American Geophysical Union, 222–247.
- Von Damm, K. L., Edmond, J. M., Grant, B., Measures, C. I., Walden, B. and Weiss, R. F. (1985a) Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21°N, East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 2197–2220.
- Von Damm, K. L., Edmond, J. M., Measures, C. I. and Grant, B. (1985b) Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 2221–2237.
- Wetzel, L. R. and Shock, E. L. (2000) Distinguishing ultramafic-from basalt-hosted submarine hydrothermal systems by comparing calculate vent fluid compositions. *Journal of Geophysical Research*, **105**, 8319–8340.
- Woese, C. R. and Fox, G. E. (1977) Phylogenetic structure of the prokaryotic domain: The primary kingdoms. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **74**, 5088–5090.
- Wolery, T. J. (1992) EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide (Version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory, pp. 66.
- Yanagawa, H. and Kojima, K. (1985) Thermophilic microspheres of peptide-like polymers and silicates formed at 250°C. *The Journal of Biochemistry*, **97**, 1521–1524.
- Zen, E. (1961) The Zeolite facies: An interpretation. *American Journal of Science*, **259**, 401–409.