

2012年度日本地球化学会奨励賞受賞記念論文

初期地球の海底熱水系に関する
地質学的, 地球化学的研究

渋谷 岳 造*

(2013年5月13日受付, 2013年9月7日受理)

Geological and geochemical studies on seafloor
hydrothermal system in the early Earth

Takazo SHIBUYA*

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

Mid-ocean ridges are places where interactions between seawater and oceanic crust take place. Hydrothermal interactions govern the chemistry of the oceans while hydrothermal vent fields host unique and diverse biological communities even in barren ocean floor settings, and are candidates for the birthplace of the earliest life forms. This paper presents the important roles of the hydrothermal carbonatization of Archean oceanic crust that is one of the characteristic seafloor alterations in the early Earth. Based on the mineralogical, geochemical, and geological features of calcite in the Archean greenstones, the CO₂ flux from ocean to oceanic crust was estimated to be two orders of magnitude larger than the modern value, which points to the significance of seafloor hydrothermal carbonatization in the Archean carbon cycle. Furthermore, thermodynamic calculations of phase equilibria in the high-temperature alteration zone indicate that the hydrothermal fluid was alkaline due to the presence of calcite in the alteration minerals under a high-CO₂ condition, and predict a generation of SiO₂-rich and Fe-poor hydrothermal fluids in the subseafloor hydrothermal system. Such high-temperature alkaline fluids could have had a significant role not only in the early ocean geochemical processes but also in the early evolution of life.

Key words: Early Earth, Hydrothermal alteration, Carbonatization, Archean oceanic Crust, Alkaline hydrothermal fluid, Microbial ecosystem

1. はじめに

初期地球の表層環境変動は生命の初期進化に影響を与えたと考えられており, 地球史を通じた生命と地球の共進化解読は地球科学分野における一つの重要なテーマになっている。古環境は, 主に, 堆積岩, 蒸発

岩, 熱水変質玄武岩, 古土壌, などから復元されており, それぞれ違った情報を得ることができる。堆積岩は, 化石を保持する場合があります, 海水から直接沈殿したチャートや炭酸塩岩などは古海水組成や温度を復元するのに有効である (Knauth and Lowe, 2003; Ohmoto *et al.*, 2004)。蒸発岩や古土壌は大気と接しているため大気組成の復元に適している (Rye *et al.*, 1995; Lowe and Tice, 2004)。一方, 本研究で扱っている変質玄武岩は, 海底熱水系で海水・熱水と反応したものであり, 当時の海水・熱水組成, 海底熱水系の

* 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

† takazos@jamstec.go.jp

物理化学条件、海水／海洋地殻間の化学フラックスなどを推定する上で重要な情報を保持している（例えば Holmden and Muehlenbachs, 1993）。特に、中央海嶺など深海の変質玄武岩は局所的な影響を受けない上、変質作用が数百万年続くことから、長期的な全地球的海水組成変動を読み取るのに適している。

初期地球の海洋底変質玄武岩は炭酸塩化作用、珪化作用、曹長石化作用、絹雲母化作用、緑泥石化作用といった変質作用で特徴づけられるが、これは当時の海水や熱水の化学的特徴を反映していると考えられている（Kitajima *et al.*, 2001; Terabayashi *et al.*, 2003; Nakamura and Kato, 2004; Hofmann and Harris, 2008）。これらの変質作用の中でも炭酸塩化作用は当時の海水や熱水が CO_2 に富んでいた証拠であると考えられており（Kitajima *et al.*, 2001; Nakamura and Kato, 2004; Shibuya *et al.*, 2007a）、これは過去の太陽が暗くても地球が凍りつかなかったのは初期地球の大気が CO_2 に富んでいたからであるとする理論的考察・計算やその他の地質証拠と調和的である（Grotzinger and Kasting, 1993; Ohmoto *et al.*, 2004）。さらに、初期地球の変質玄武岩の酸素安定同位体比は現在のものと良く似ており、海水の酸素同位体比が地球史を通じて一定であったことを示唆している（Holmden and Muehlenbachs, 1993）。このように、変質玄武岩の解析は当時の海水の同位体組成を推定する上でも非常に有効な手段となっている。さらに、初期地球の変質玄武岩の地球化学的特徴は、海底下熱水系に存在したはずである初期生命の生息環境を推定する上でも非常に重要である。

筆者らは、このような変質玄武岩を用いて地球史を通じた海水・熱水組成の経年変化を明らかにしようとして研究を行っている。本論では特に初期地球に絞って、2章で太古代中期の海洋地殻の炭酸塩化作用に関する地質学的・地球化学的研究、3章では当時の熱水組成を復元するために行った熱力学モデリングを紹介し、4章で熱水変質作用の研究について今後の展望について述べる。

2. 太古代中期の炭酸塩化作用

2.1 背景

筆者らがこの研究を始めた当初、先行研究によって太古代初期（35億年前）の海洋底玄武岩が海洋底熱水変質作用により著しく炭酸塩化していたことが明らかになっていた。（Kitajima *et al.*, 2001）。その後、

同時代の他の地域の海洋底玄武岩も同様に海洋底熱水変質作用による炭酸塩化作用を被っていたことが明らかになってきた（Terabayashi *et al.*, 2003; Nakamura and Kato, 2004）。しかしながら、この太古代海洋地殻の炭酸塩化作用が長期的な炭素循環（大陸風化、炭酸塩岩の沈殿、海洋プレートの沈み込み、マンツルの脱ガスなど）に及ぼしていた影響を考慮するためには、この炭酸塩化作用がいつまで続いていたのか、そして海洋から海洋地殻への CO_2 のフラックスが現在の何倍あったのか、を見積もる必要があった（例えば、Sleep and Zahnle, 2001）。そこで筆者は、それよりも後の時代の海洋底玄武岩が35億年前と同様に激しい炭酸塩化作用を受けているのかどうかを明らかにしようとして研究をスタートさせた（Shibuya *et al.*, 2007a）。本論では、西オーストラリア、ピルバラ花崗岩緑色岩帯に露出している太古代中期（32～30億年前）の付加体から読み取る海洋から海洋地殻への CO_2 フラックスについての研究（Shibuya *et al.*, 2012）を紹介する。

2.2 地質背景と変質玄武岩

ピルバラ花崗岩緑色岩帯は西オーストラリア北西部に位置する世界で最も保存状態の良い太古代の地質体の一つである。このピルバラ花崗岩緑色岩帯西部は玄武岩とそれに伴う堆積岩からなっており、顕生代型のプレートテクトニクスと沈み込みにより形成されたと考えられている（Van Kranendonk *et al.*, 2007）。本研究地域である Cleaverville 地域はピルバラ花崗岩緑色岩帯西部のインド洋沿岸に位置し、32～30億年前の海洋地殻上部とそれを覆う堆積岩が露出している（Fig. 1; Ohta *et al.*, 1996）。堆積岩は層状チャート、縞状鉄鉱層、泥岩、砂岩、礫岩などからなっており（Cleaverville 累層）、下位は層厚4 km 以上にわたって枕状溶岩、シート状溶岩、ハイアロクラスタイトなどの玄武岩から構成されている（Regal 累層）（Shibuya *et al.*, 2007a）。この地域北部にはデュープレックス構造と海洋プレート層序が確認されており（Ohta *et al.*, 1996; Kato *et al.*, 1998）、玄武岩組成は現在の中央海嶺玄武岩に似ている（Ohta *et al.*, 1996; Sun and Hickman, 1999）。このことから本地域は海洋地殻起源の付加体であると考えられている。また、堆積岩の希土類元素パターンの層序変化は堆積環境が中央海嶺から沈み込み帯へと移動してきたことと調和的である（Kato *et al.*, 1998）。

Cleaverville 地域の玄武岩（以下、Cleaverville 玄

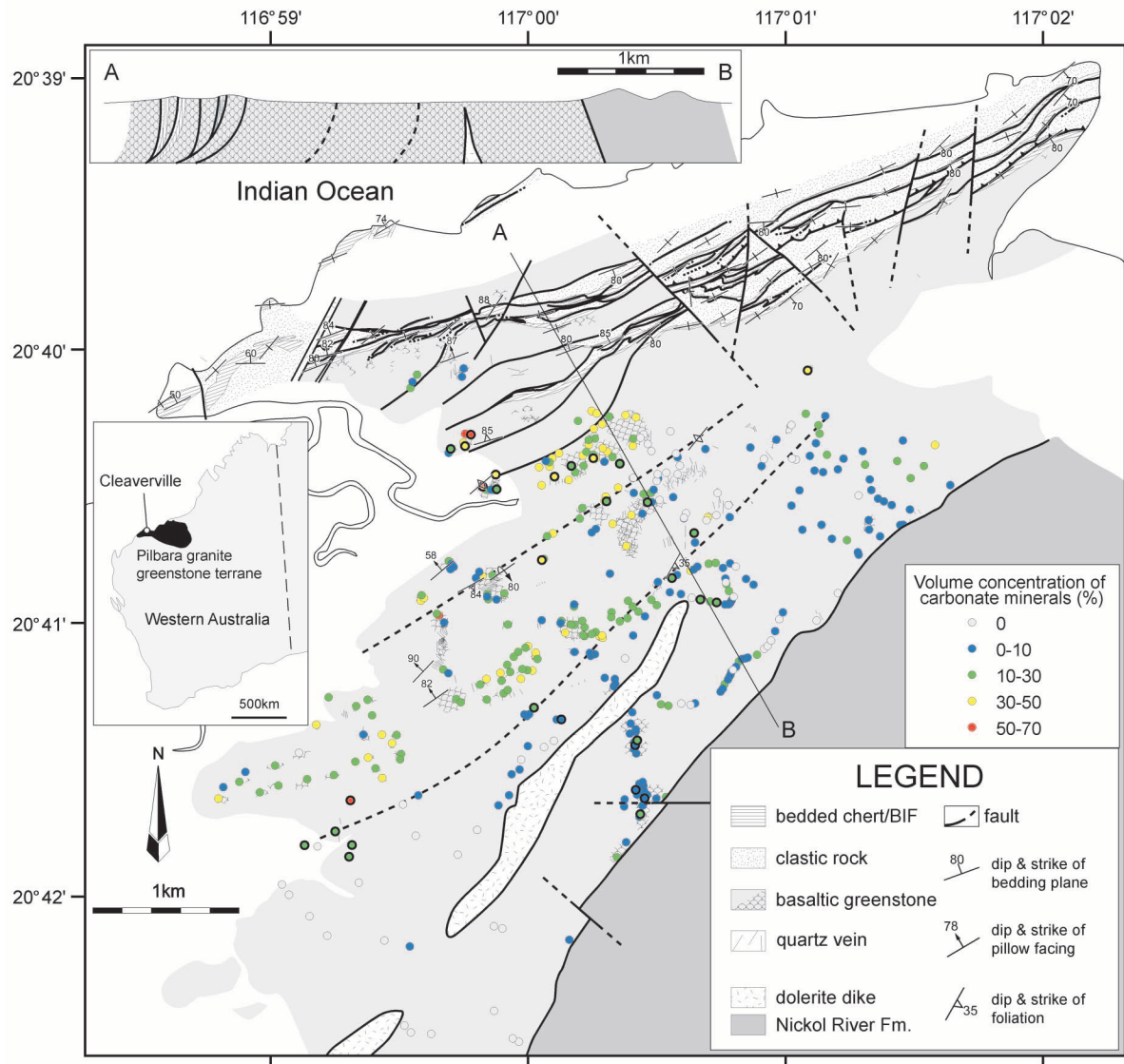


Fig. 1 Geological map of the Cleaverville area, Pilbara Craton, Western Australia, showing distribution and volume concentration of calcite in greenstone (after Shibuya *et al.*, 2012). The samples analyzed for stable isotopes are indicated by heavy rims on plotted symbols. The southern part of the greenstone sequence is tectonically in contact with sedimentary rock units of the Nickol River Formation (Hickman, 2002).

玄武岩と呼ぶ)は比較的強い炭酸塩化作用を受けているが、もともとの火成組織はよく残っている (Fig. 2a~f)。火成鉱物は部分的、もしくは完全に粘土鉱物、方解石、緑泥石、石英、絹雲母、緑簾石、パンベリー石、アクチノ閃石、曹長石、灰曹長石などの変質鉱物に置き換わっている。ほとんどの方解石は火成起源の斜長石やガラスを置換する形で存在しており (Fig. 2a~e)、脈状の方解石なども存在するが稀である (Fig. 2g and h)。これらの玄武岩に貫入している約

30億年前のドレライトダイクが炭酸塩化作用を受けていないこと、さらに、炭酸塩化の弱い玄武岩中の変質鉱物から見積もられる温度構造が下位に向かって減少していることから、玄武岩は当時の海洋底熱水変質作用を残していると考えられている (Shibuya *et al.*, 2007a)。

2.3 玄武岩中の方解石含有量

玄武岩中の方解石のモード (脈状、杏仁状の方解石は除く) は層序的下位に向かって減少している。

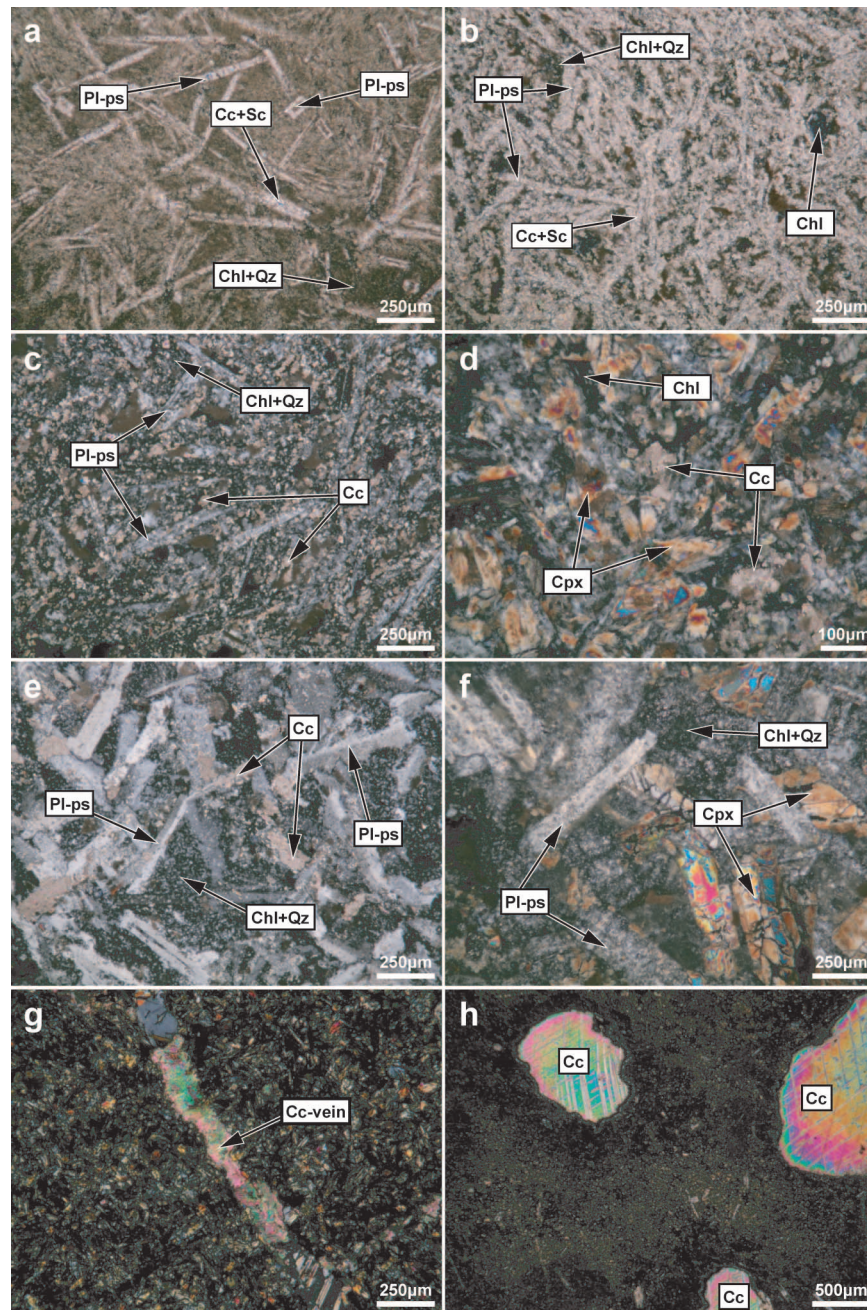


Fig 2 Microphotographs of carbonatized greenstones from the Cleaverville area (after Shibuya *et al.*, 2012). (a) A typical altered basaltic greenstone. Igneous glass and minerals were replaced by secondary minerals, but intersertal texture is well preserved. (b) Typical highly carbonatized greenstone from the stratigraphically upper part of the Cleaverville greenstone. Igneous plagioclase has been replaced by aggregates of calcite, sericite, albite, and quartz; dark area consists mainly of chlorite. (c) Moderately carbonatized greenstone. Calcite occurs together with quartz albite and chlorite after pseudomorphs of igneous plagioclase and glass. (d) Less carbonatized sample from the lower part of the greenstone. Clinopyroxene in the groundmass is well preserved, but igneous plagioclase is completely altered to albite, quartz, chlorite, and/or calcite. (e) Carbonatized coarse-grained greenstone. Igneous plagioclase has been replaced by calcite, albite, and quartz. Interstitial glass or clinopyroxene has been completely decomposed to chlorite, quartz, and calcite. (f) Altered coarse-grained greenstone preserving igneous clinopyroxene. (g) Vein-filling calcite and quartz sharply cutting hydrothermally altered greenstone. (h) Calcite filling vesicles in amygdaloidal basaltic greenstone. Mineral abbreviations: Cc = calcite, Pl-ps = plagioclase pseudomorph, Sc = sericite, Chl = chlorite, Qz = quartz, Cpx = clinopyroxene.

チャート・縞状鉄鉱層からの深度500 m 毎の炭酸塩鉱物のモード平均は下位に向かって減少している (Fig. 3)。これは岩石中に固定されている CO_2 の含有量が深さとともに減少していることを示している。現在の海洋地殻でも深度とともに炭酸塩鉱物として固定された CO_2 の濃度が減少しており (Alt and Teagle, 1999), これは Cleaverville 玄武岩層に海洋底熱水炭酸塩化作用が残されているものと考えられる。さらに、玄武岩- H_2O - CO_2 の系で炭酸塩鉱物は一般に温度の上昇とともに不安定になるので (Liou *et al.*, 1987), 炭酸塩鉱物のモードの深度分布は32~30億年

前の海洋地殻の温度勾配を表していると考えられる。

2.4 Cleaverville 玄武岩中の方解石の炭素・酸素安定同位体比

Cleaverville 玄武岩中の方解石の $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ と $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$ 値 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ と $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$ とする) は深度と共に変化している。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 値は当時の海底面からの深度が増すにしたがって、正の値から負の値へと変化しており (Fig. 4a), $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$ 値もまた下位に向かって減少している (Fig. 4b)。これは、現在の海洋地殻でも、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 値と $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$ 値が下位に向かって減少していることと調和的である (Alt *et al.*, 1986)。したがって、Cleaverville 玄武岩層の $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 値と $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$ 値も当時の海底熱水変質作用の時の情報を保持していると考えられる。

2.4.1 方解石の酸素同位体比と熱水の温度

方解石の形成温度は一般に流体との酸素同位体平衡を仮定して復元することができる。現在の海洋地殻において、変質鉱物の形成温度は多くの場合海水に似た酸素同位体比を持つ流体との平衡を仮定して推定されている (Alt *et al.*, 1986; Shanks *et al.*, 1995)。本研究では太古代の海水の $\delta^{18}\text{O}$ 値は現在のものと同じであると仮定した。Cleaverville 玄武岩中の方解石の酸素同位体比は9.1から16.8‰ (Fig. 4b) である。この同位体比は $\delta^{18}\text{O}$ 値が0‰の流体との平衡を仮定すると103~209°Cの温度であり、さらに、海底下では岩石との反応で流体の酸素同位体比が低温ではおよそ-4‰ (<150°C; Lawrence and Gieskes, 1981), 高温では+3‰程度 (>200°C; Alt *et al.*, 1986; Shanks *et al.*, 1995) 変動することを考慮すると方解石の形成温度は79~270°Cと見積もられる。この温度は炭酸塩化作用をあまり受けていない試料の変質鉱物組み合わせから見積もられる温度 (Shibuya *et al.*, 2007a) よりやや低い温度となっており、同じ深度でも温度の低い場所で炭酸塩化作用が起きていたことを示している。

一方で、初期地球の海水の $\delta^{18}\text{O}$ 値については、現在と同じ (Holmden and Muehlenbachs, 1993), または、現在よりもはるかに低い (-13‰程度; Jaffrés *et al.*, 2007) という2つのモデルが長年対立している。しかし、本研究で仮に海水の $\delta^{18}\text{O}$ 値が-13‰であるとする、すべての方解石が60°C以下で形成し、それ以上の温度では炭酸塩化作用が起きなかったことになる。これには海水・熱水 CO_2 濃度が現在よりも低かったことが必要であり、その他の地質証拠と矛盾する。したがって、本研究結果は前者のモデルを支持している。

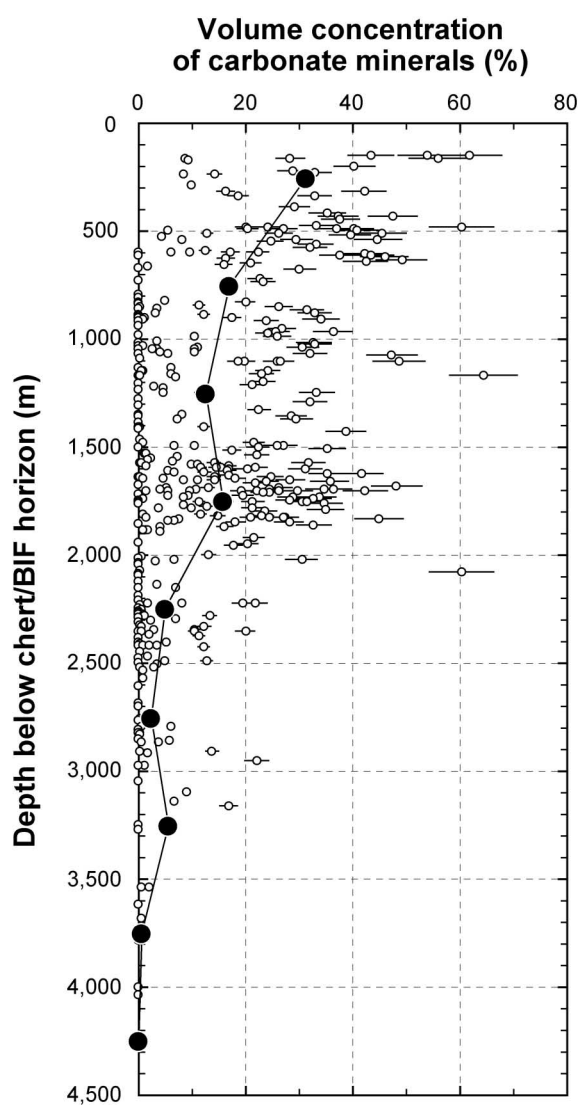


Fig. 3 Depth variation of the volume concentration of calcite in the Cleaverville greenstones (after Shibuya *et al.*, 2012). Black circle indicates an average volume concentration per 500 m.

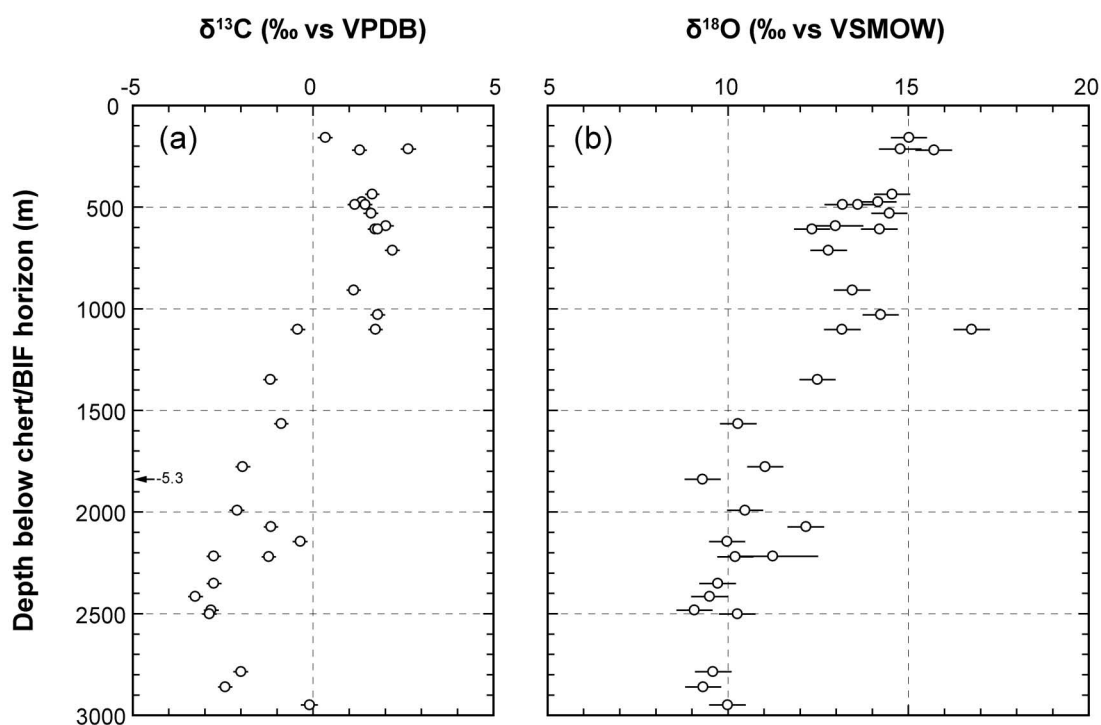


Fig. 4 Depth variation of stable (a) carbon and (b) oxygen isotope ratios of calcite in the Cleaverville greenstones (after Shibuya *et al.*, 2012).

2.4.2 方解石の炭素同位体比と炭素源 現在の海洋地殻では、火山岩層上部の $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 値は海水の値を示している (Alt *et al.*, 1986)。Cleaverville 玄武岩層上部の $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 値 ($\sim 2.6\text{‰}$) についても太古代中期の浅海炭酸塩岩の $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 値 (-0.6 から $+3.0\text{‰}$) (南アフリカ, 29~30億年前 Pongola Supergroup, Nsuze Group; Schidlowski *et al.*, 1983; Veizer *et al.*, 1990) に近い。これは Cleaverville 玄武岩層上部の方解石の炭素源が海水中の CO_2 であることを示している。

次に、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 値の深度プロファイルを理解するために $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 値についてモデリングを行った。流体は3種類の $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値 (-4.3‰ , -1.6‰ , $+1.6\text{‰}$) を仮定した (Fig. 5a~c)。さらに、海底下での流体のpH変動も考慮して、それぞれのモデルにおいて $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ と HCO_3^- の濃度比について3つのタイプの流体を想定した ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$ メインの流体, HCO_3^- メインの流体, それらの濃度が等しい流体)。このモデリング結果と玄武岩中方解石の値 (玄武岩中方解石の $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$ 値から見積もられた温度と $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 値) を比較すると、流体の $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値が -1.6‰ である場合が最もよく分析点と一致することがわかった (Fig. 5b)。このように、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$ 値から推定された温度を考慮すると、Cleaverville 玄

武岩の $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ 値はある一定の $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値を持つ流体から沈殿したと考えても非常にうまく説明できる。これは、Cleaverville 玄武岩中の方解石のほぼすべての炭素源は海水中の CO_2 であることを示唆している。

2.5 太古代中期における海洋から海洋地殻への CO_2 フラックス

Cleaverville 玄武岩層中方解石の炭素源がほぼすべて海水起源であると考え、深さ500 m 毎の方解石のモードの平均値と方解石の密度、分子量から、単位海底面積当たりの海洋地殻中に固定されている CO_2 の量は $1.2 \times 10^7 \text{ mol/m}^2$ と見積もられる。さらに、太古代の海洋底拡大速度は現在の拡大速度 ($4.2 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{yr}$; Reymer and Schubert, 1984) の3倍であることを考慮すると (Ohta *et al.*, 1996), 32~30億年前の海洋から海洋地殻への CO_2 フラックスは $1.5 \times 10^{14} \text{ mol/yr}$ と見積もられる。この値は現在の $1.5\text{--}2.4 \times 10^{12} \text{ mol/yr}$ (Alt and Teagle, 1999) より2桁高い。これは35億年前の海洋地殻最上部500 m から推定された下限値 ($>3 \times 10^{13} \text{ mol/yr}$; Nakamura and Kato, 2004) より数倍高い。

この海洋地殻への非常に高い CO_2 フラックスは長期的な全球的炭素循環に影響を与えたかもしれない。

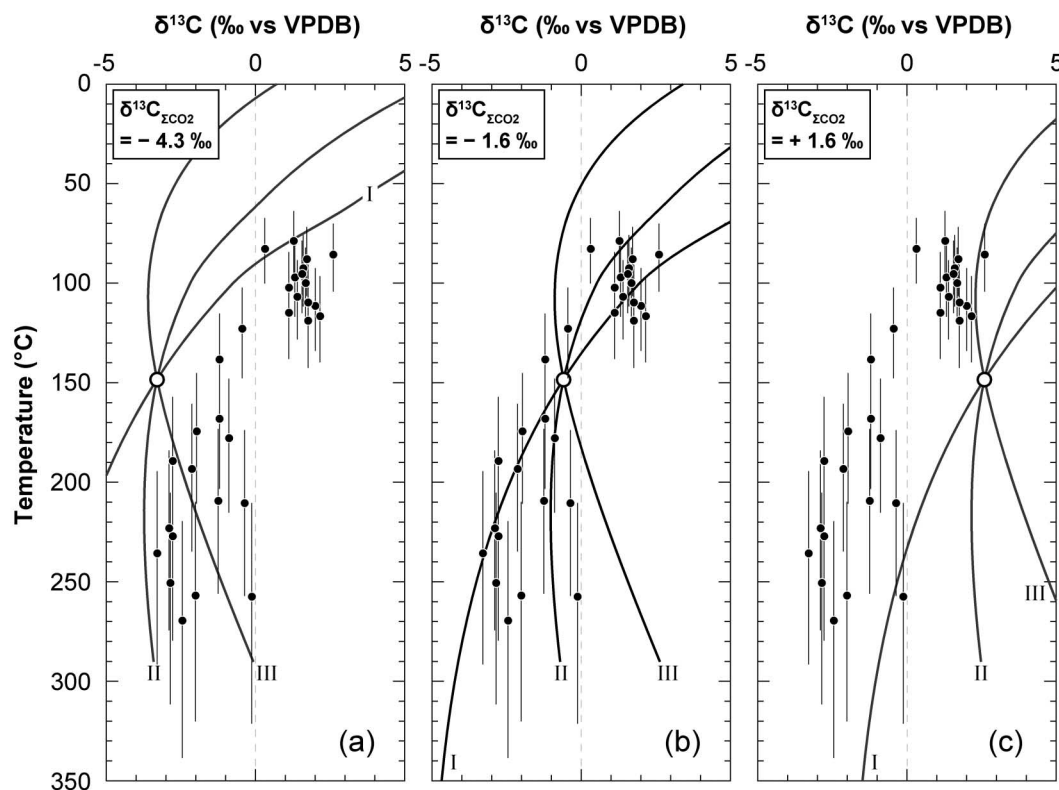


Fig. 5 Calculated temperature dependency of $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ when fluids have a constant $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ value (solid lines), projected on plots of the $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ value vs. the model temperature of calcite formation in the Cleaverville greenstones (filled circles) (after Shibuya *et al.*, 2012). The assumed $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ value of the fluid is -4.3‰ in (a), -1.6‰ in (b), and $+1.6\text{‰}$ in (c), respectively. With each model, the three fluids with specific compositions (I: $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -dominant, II: $\text{mCO}_{2(\text{aq})}=\text{mHCO}_3^-$, III: HCO_3^- -dominant) generate different temperature profiles for the $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ value (solid lines), which indicates that $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ values change within the range between profiles I and III according to pH and temperature conditions. The error of the model temperature indicates uncertainty derived from a $\pm 2\text{‰}$ error of $\delta^{18}\text{O}$ of the model fluid.

なぜなら炭酸塩化した海洋地殻はプレート収束帯で島弧や大陸の下に沈み込むからである（例えば、Sleep and Zahnle, 2001; Nakamura and Kato, 2004）。現在の沈み込み帯の地温勾配では海洋地殻中の炭酸塩鉱物は安定であり、そのほぼすべてがマントルへと沈み込んでいる（Kerrick and Connolly, 2001）。一方、太古代の沈み込み帯の地温勾配は現在より高いため、海洋地殻中の炭酸塩鉱物は沈み込み帯で分解し、 CO_2 流体を上部のウェッジマントルに放出するはずである（Santosh and Omori, 2008）。しかし、この CO_2 流体は上盤側のかんらん岩と反応し、再び炭酸塩鉱物を形成すると予測されている（Santosh and Omori, 2008）。これは太古代においても沈み込みに伴うマントル対流により表層の CO_2 がマントルへ運ばれたこ

とを意味している。35億年前と32～30億年前の海洋地殻がいずれも強く炭酸塩化されていることを考えると（Kitajima *et al.*, 2001; Terabayashi *et al.*, 2003; Nakamura and Kato, 2004; Shibuya *et al.*, 2007a），海洋地殻の著しい炭酸塩化作用は少なくとも数億年間続いたと予想される。このプロセスはプレートテクトニクスが始まって以来、海水中 CO_2 濃度がある濃度以下に下がるまで表層の CO_2 をマントルへと除去し続けたかもしれない。

3. 高温アルカリ性熱水

3.1 背景

太古代のチャートや縞状鉄鉱層の化学組成は当時の海水組成を復元する上で重要な指標になっている

(Ohmoto, 1997; Holland, 1999; Knauth and Lowe, 2003)。太古代チャートと縞状鉄鉱層の成因は海水と熱水の化学反応に関連していると考えられているが (Dymek and Klein, 1988; Hofmann and Harris, 2008), ほとんどのモデルは太古代の熱水が現在のものと同じ鉄に富むブラックスモーカーであったという仮定に成り立っている。しかし, 太古代の海水組成が違えば現在とは違う熱水変質作用が起こるはずであり, その場合, 現在とは違う組成の熱水が発生する可能性がある。この章では, 35億年前の熱水組成の熱力学モデリング, この熱水がチャートや縞状鉄鉱層の形成プロセスに与えた影響, 初期地球の熱水系微生物生態系についての考察 (Shibuya *et al.*, 2010) について紹介する。

3.2 35億年前と現在の高温変質域の鉱物組み合わせ

現在の海底熱水系では, 高温熱水 (>300°C) の高温高圧状態での pH ($\text{pH}_{\text{in-situ}}$) や酸化還元状態は高温変質域で斜長石 + 緑簾石 + 硬石膏の鉱物組み合わせにより強くバッファされている。硬石膏は熱水の水素濃度に影響する一方 (Seyfried and Ding, 1995), 斜長石中の灰長石成分と緑簾石中のクリノゾイサイト成分は熱水の $\text{pH}_{\text{in-situ}}$ を約5付近にバッファしている (Seyfried *et al.*, 1991)。

現在の海洋地殻中では炭酸塩鉱物は低温の変質域にのみ存在するだけであるが (例えば, Alt, 1995), 35億年前の海洋底玄武岩層 (海洋地殻や海台) の高温変質域には炭酸塩鉱物が存在している (~350~400°C; Kitajima *et al.*, 2001; Terabayashi *et al.*, 2003)。さらに, 太古代の海洋底玄武岩には硬石膏は見られず, これはおそらく海洋が非酸化的で硫酸の濃度が低かったからであると考えられる (Kump and Seyfried, 2005)。したがって, 35億年前の高温変質域の鉱物組み合わせは, 硬石膏の欠如と方解石の存在によって特徴付けられる。一方, 緑簾石と斜長石は現在と35億年前の両方の高温変質域で共通の変質鉱物である。

3.3 熱力学計算

本研究では, 西オーストラリア, ピルバラ地塊, ノースポール地域に産する約35億年前の海洋底玄武岩層高温変質域の鉱物組み合わせ (方解石 + 斜長石 + 緑簾石 + 緑泥石 + カルシウム角閃石) とその鉱物組成を用いて熱力学モデリングを行った (Terabayashi *et al.*, 2003; Shibuya *et al.*, 2010)。太古代の海水や熱水中の CO_2 濃度は未だ不確定であるが, 現在の高温熱水の CO_2 濃度がマグマ活動により一時的に 0.2 mol/kg

に達しても (Von Damm and Lilley, 2004) 海洋地殻の高温変質域には方解石が形成されていない (Alt, 1995) ことから 0.2 mol/kg 以上であると定性的に推定した。したがって, 以下の計算では太古代初期の熱水の全炭酸濃度 ($\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) ($[\Sigma\text{CO}_2]$) は現在の約100倍, 0.2 mol/kg とした。300から400°C, 500気圧の条件で, $[\Sigma\text{CO}_2]$ と熱水の pH の関係, pH の SiO_2 濃度, 鉄濃度に対する影響を計算した。この結果, 熱水の $\text{pH}_{\text{in-situ}}$ は $[\Sigma\text{CO}_2]$ に依存し, 非常に高いところでバッファされと予想される (Fig. 6)。この高 $\text{pH}_{\text{in-situ}}$ 条件では, 全 SiO_2 濃度 ($\text{SiO}_{2(\text{aq})} + \text{HSiO}_3^-$) ($[\Sigma\text{SiO}_2]$) を 0.06 mol/kg 程度まで上昇させる (現在の高温熱水の約3~4倍) (Fig. 7a)。また, 熱水の全鉄濃度 ($\text{Fe}^{2+} + \text{FeOH}^+ + \text{FeCl}^+ + \text{FeCl}_{2(\text{aq})}$) ($[\text{Fe}_{\text{total}}]$) は現在のものより著しく低くなると予測される (Fig. 7b)。

3.4 初期海洋中の高温アルカリ性熱水と地球化学プロセス

熱力学モデリングの結果は, 太古代初期や冥王代の CO_2 に非常に富んだ海洋における海底下熱水系でアルカリ性の高温熱水が発生していたことを示唆している。この熱水は, 初期海洋で大規模に形成していたチャートの形成プロセスに影響していたかもしれない。高温で SiO_2 に富むアルカリ性熱水は, 相対的に低温で, 弱酸性から中性の海水の中に噴出したはずであり, それに伴う熱水海水混合域での急激な温度低下と pH 低下はシリカに過飽和な熱水ブルームを形成しただろう。そのため, シリカの沈殿はおそらく太古の海洋底の広い範囲で起こったはずである。これは, 初期地球の無機物的チャートの形成プロセスに大きく寄与しているかもしれない。また, 太古代の緑色岩帯でよく見られる海底下シリカダイクや火成岩の著しい珪化作用 (Kitajima *et al.*, 2001; Hofmann and Harris, 2008) もアルカリ性熱水と海水の混合に起因しているかもしれない。

縞状鉄鉱層は先カンブリア時代のもう一つの謎に満ちた堆積岩である。縞状鉄鉱層の成因については様々なモデルが提唱されているが, 溶液中の鉄の溶解度は基本的には溶存酸素濃度に強く依存するため, 太古代の縞状鉄鉱層は海洋の酸化還元状態と遊離酸素の発生に直接関連していると考えられている。過去, 2つのミキシングモデルが考えられてきた。1つ目は, 全球的に非酸化的な海洋と局所的に酸化的な海水の混合 (例えば, Holland, 1999), 2つ目はその逆で, 全球

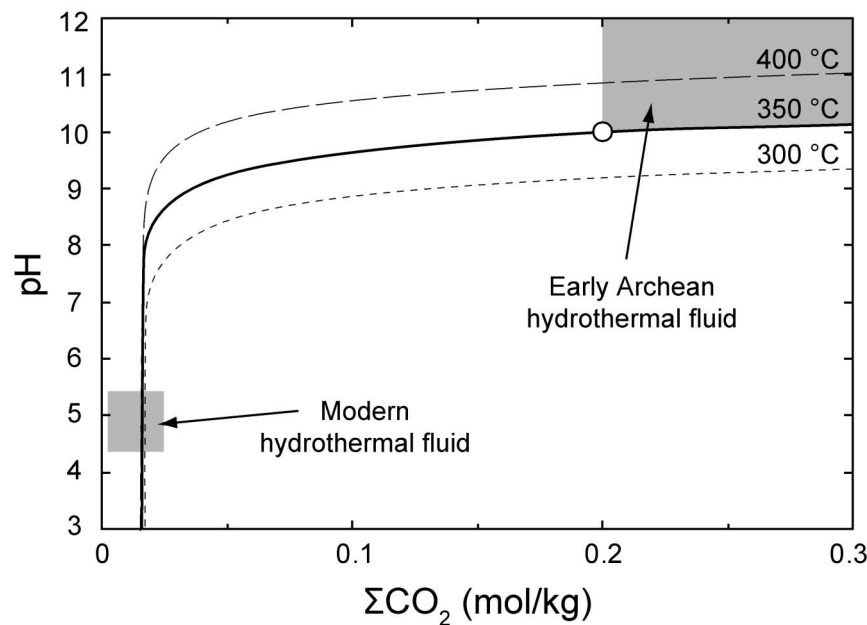


Fig. 6 A relation between $[\Sigma\text{CO}_2]$ and pH buffered by the mineral assemblage of plagioclase + epidote + calcite at 350°C (solid line) along with 300°C and 400°C, 500 bar (broken lines) (after Shibuya *et al.*, 2010). In this system, $\text{pH}_{\text{in situ}}$ increases with increasing $[\Sigma\text{CO}_2]$. The $[\Sigma\text{CO}_2]$ in an Archean hydrothermal fluid is estimated to be at least 0.2 mol/kg (see text), representing a pH of >10 . General modern basalt-hosted hydrothermal fluids have $[\Sigma\text{CO}_2]$ up to 0.02 mol/kg (e.g., Merlivat *et al.*, 1987; Charlou *et al.*, 2000) and $\text{pH}_{\text{in situ}}$ around 5 (Seyfried *et al.*, 1991; Ding *et al.*, 2005). Note that the pH of modern hydrothermal fluid is buffered by calcite-free mineral assemblage.

的に酸化的な海水と局所的に非酸化的な海水の混合（例えば, Ohmoto, 1997）である。前者は局所的に酸化的な場所を作るためにその他のメカニズム（光反応など）を考慮する必要がある（Huston and Logan, 2004）、後者はその他の全球的に非酸化的な海洋を示す多くの地質記録と矛盾すると言われている（Holland, 1999）。

縞状鉄鉱層は一般に Algoma タイプと Superior タイプに分類され（Klein and Beukes, 1992）、Algoma タイプの縞状鉄鉱層は、火山岩とともに出現し、比較的深海で堆積したと考えられるものが多く、およそ30億年前以前に多く存在している（Huston and Logan, 2004）。アルカリ性熱水モデルはこの Algoma タイプの縞状鉄鉱層の形成プロセスについて非常にうまく説明できる。鉄の酸化還元反応は酸素濃度の変化だけでなく、溶液の pH 変化にも強く影響を受ける。アルカリ性熱水中の溶存鉄濃度は、熱力学的には非常に低くなる（Fig. 7b）。しかし、弱酸性から中性で非酸化的

な海水中的鉄濃度は比較的高いと考えられるため、熱水海水混合域では pH 変化により鉄（オキシ）水酸化物が以下の反応により沈殿する。



このメカニズムは Fe^{2+} の酸化に酸素を必要としない。これは無酸素状態でも鉄の酸化反応が置きけることを示しており、全球的に非酸化的な海洋を仮定しても矛盾しない。必要なのはアルカリ性の熱水とより pH が低い鉄に富む海水が混合することだけである。さらに、Algoma タイプの縞状鉄鉱層が海洋底玄武岩の上位に堆積するという地質学的産状や縞状鉄鉱層に見られる希土類元素パターン（ユーロピウム正異常とセリウム負異常）もこのアルカリ性熱水モデルで非常にうまく説明できる（Shibuya *et al.*, 2010）。

3.5 大気・海洋 CO_2 レベルの変動、アルカリ性熱水、縞状鉄鉱層のリンク

太古代初期はマントルプルーム活動が活発であった

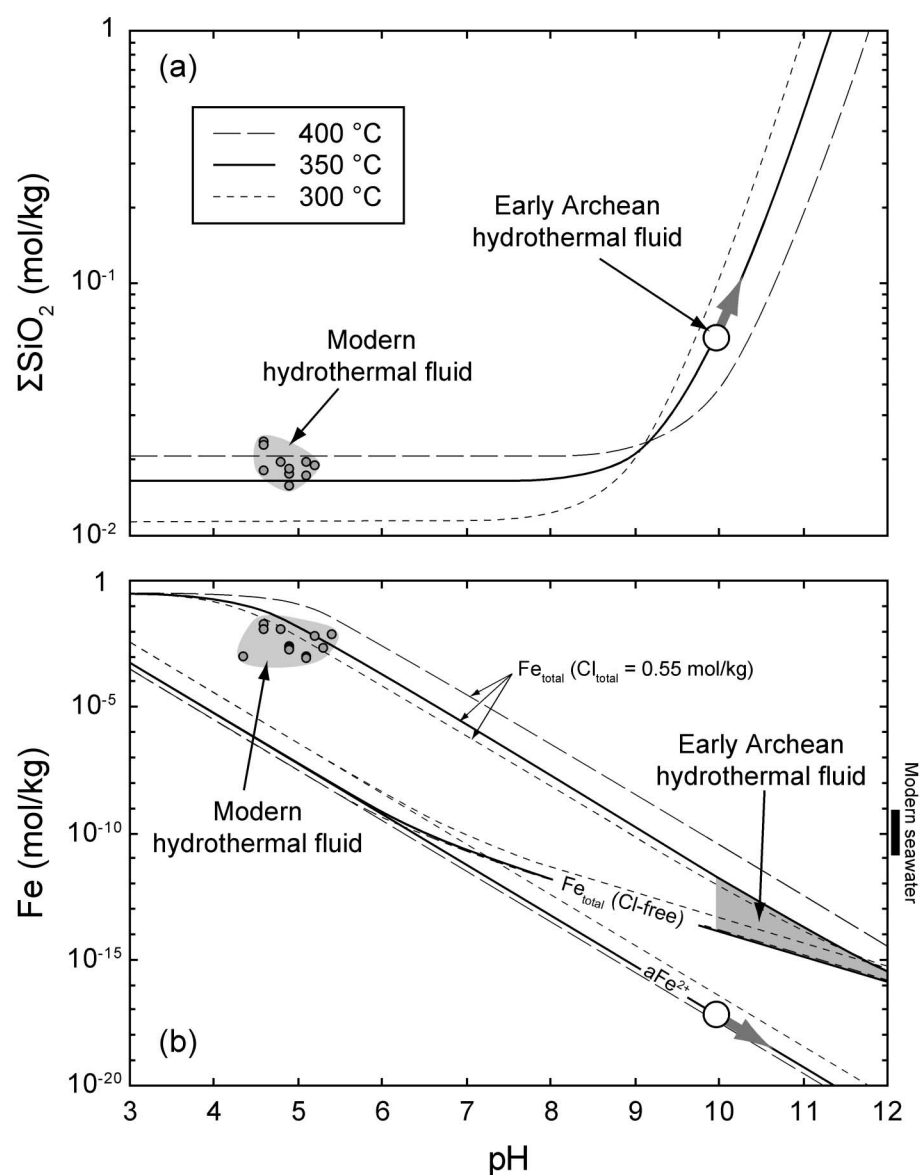


Fig. 7 (a) The effect of pH on $[\Sigma\text{SiO}_2]$ in a hydrothermal fluid at high temperatures and 500 bar (after Shibuya *et al.*, 2010). The $[\Sigma\text{SiO}_2]$ increases with increasing pH at a constant temperature because the increasing pH elevates the proportion of HSiO_3^- . (b) The effect of pH on a Fe^{2+} and total dissolved iron concentration ($[\text{Fe}_{\text{total}}]$) in a potential Archean hydrothermal fluid (after Shibuya *et al.*, 2010). The $[\text{Fe}_{\text{total}}]$ in the hydrothermal fluid is mainly governed by the equilibrium with magnetite under a given H_2 condition. Modern high-temperature hydrothermal fluids are plotted within the range of chlorine-free and chlorine-bearing (0.55 mol/kg) systems under pyrite-pyrrhotite-magnetite-buffered H_2 condition. The calculation for an alkaline condition suggests that the Archean alkaline hydrothermal fluid had quite low $[\text{Fe}_{\text{total}}]$.

こと (Van Kranendonk *et al.*, 2007) と中央海嶺と海台の両方の海洋底玄武岩の炭酸塩化作用が著しかったこと (Kitajima *et al.*, 2001; Terabayashi *et al.*, 2003; Nakamura and Kato, 2004) を考慮すると、太古代初期の海洋底は高温のアルカリ性熱水活動が卓越していた可能性がある。しかしながら、時代とともに海水の $[\Sigma\text{CO}_2]$ は減少し、それとともに熱水系を循環する熱水の $[\Sigma\text{CO}_2]$ も減少したはずである。したがって、熱水の $\text{pH}_{\text{in-situ}}$ も地質学的時間とともに下がっていったと予測される。高温熱水が発生する高温変質域に方解石が形成されなくなるレベルまで熱水中の $[\Sigma\text{CO}_2]$ が減少したとき、熱水の $\text{pH}_{\text{in-situ}}$ は現在のように方解石を含まない鉱物組み合わせにバッファされるようになる。これは、海水の $[\Sigma\text{CO}_2]$ がある濃度以下に減少した時、現在のタイプの鉄に富むブラックスモーカータイプの熱水がアルカリ性熱水に取って代わったことを意味している。これまで予測されている大気 CO_2 レベル変動などから (Lowe and Tice, 2004), この過渡期はおそらく太古代後期ではないかと考えられる。この時期から、玄武岩ホストの熱水活動は海洋にとって重要な鉄供給源となり、広範囲に産する大規模な Superior タイプの縞状鉄鉱層を堆積させるに至ったかもしれない。このモデルは、Superior タイプの縞状鉄鉱層が太古代後期から出現し始めることと調和的である。

3.6 冥王代・太古代初期の海底熱水系

本研究により推定された熱水の化学的特性に基づき、冥王代や太古代初期の海水が非常に CO_2 に富んでいた時代の熱水フィールドのイメージを描くことができる (Fig. 8)。この初期地球の熱水環境の新たな概念は、熱水性堆積物の形成モデルだけでなく初期微生物生態系の推定にも重要な意味をもっている。

海底熱水系は生命の起源と初期進化の場であると考えられており (例えば, Martin *et al.*, 2008), いくつかのモデルは、比較的低温から中温 ($<200^\circ\text{C}$) のアルカリ性の海底熱水が生命の誕生における最初のステージで重要な役割を果たしたかもしれないということを示唆している (Russell, 2007; Martin *et al.*, 2008)。これは、アルカリ性の熱水環境では、鉱物に区切られたコンパートメント (原始細胞) が作り出す化学浸透圧 (プロトンやその他の物質の濃度勾配) に基づいた ATP 生成機構が発生し、これは最古の生命体の揺り籠として適しているからである (Martin *et al.*, 2008)。一方で、このタイプの低温アルカリ性の

熱水は、大西洋のロストシティ熱水フィールドのように超塩基性岩の蛇紋岩化作用により非常に水素に富んでいる場合がある (Kelley *et al.*, 2001)。このことから、初期地球の超塩基性岩 (コマチアイトを含む) ホストの熱水活動が、水素によって駆動される独立栄養微生物生態系を支えることができた、という考え方が広まってきた (Kelley *et al.*, 2001; Takai *et al.*, 2006)。しかし、初期地球では超塩基性岩ホストの熱水だけでなく、玄武岩海洋地殻の熱水もまた水素に富んでいたという指摘もある (Kump and Seyfried, 2005)。これは、現在の玄武岩海洋地殻の高温変質域では、硬石膏が熱水中の水素濃度を低く保っているが、初期地球の海水は硫酸に乏しいため海洋地殻の高温変質域には硬石膏が存在しないはずだからである (Kump and Seyfried, 2005)。もし、冥王代の典型的な玄武岩海洋地殻の高温熱水が水素に富んでいたとすると、玄武岩ホストの熱水系もまた水素を必要とする最古の微生物生態系を支えていたかもしれない。さらに、この熱水が水素に富むだけでなく本研究のモデリングのようにアルカリ性であれば、初期生命を育んだ熱水環境はこれまで考えられていたよりも全地球的に広く存在していた可能性がある。そして、初期地球の熱水系の微生物代謝を考えた場合、これまでに (超) 好熱性酸化型メタン生成が一次生産として最も卓越した化学合成独立栄養のエネルギー代謝の一つとして考えられており (Takai *et al.*, 2006), 水素酸化酢酸生成 (Ferry and House, 2006) や硫黄還元 (Takai *et al.*, 2006) などの可能性も考えられている。しかしながら、本研究により新たに提案された熱水環境では (Fig. 8), 鉄 (オキシ) 水酸化物も重要な電子受容体になる可能性があり、水素酸化鉄還元菌も一次生産者としての化学合成独立栄養生物だった可能性がある。

4. おわりに

本論で紹介したように変質玄武岩の全岩組成とその地質学的バリエーションからは海洋／海洋地殻間の化学フラックスを定量的に見積もることが可能であり、また、変質玄武岩の鉱物学からは熱水組成を熱力学的に予測することが可能である。これは今後、地球史を通じた古環境解読に大いに役立つと考えられる。しかし一方で、熱水組成の復元に関しては、高温状態での鉱物と流体中溶存化学種の熱力学データはまだまだ不確定性が大きいという問題もある。現世の高温熱水で

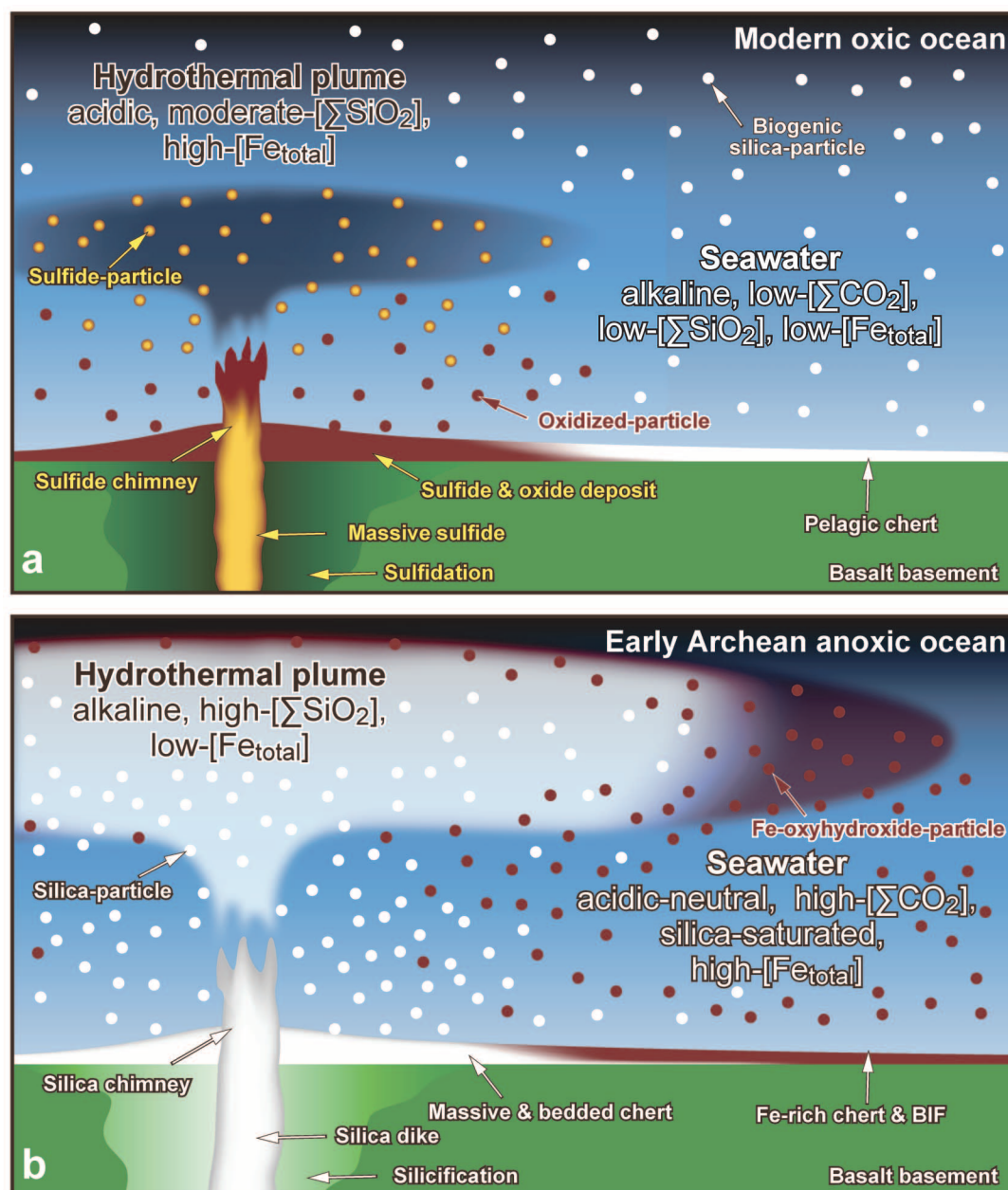


Fig. 8 Comparative illustrations for modern and Archean seafloor hydrothermal vent systems (after Shibuya *et al.*, 2010). (a) The hot hydrothermal fluid paths in the subseafloor and at the seafloor (chimneys and mounds) are highly enriched with Fe and metal sulfides. The hydrothermal plumes also contain Fe- and metal-sulfide particles but the particles are oxidized by the oxic seawater during the deposition. Biogenic silica precipitation dominates in the seafloor distal from the hydrothermal vents. (b) The hot, vigorous vent fluids spread out from white siliceous chimneys and mounds and the subseafloor fluid paths are cemented by silica veins and dikes. The emissions are not black smokers but clear fluids at the vent orifices attributed to the scarcity of soluble iron and other metal sulfides. Several meters away from the vents, the emissions become white and turbid by precipitation of the oversaturated silica. With increasing distance from the vents, a cloud of reddish brown particles of iron oxyhydroxides dominates hydrothermal plumes. In the vicinity of the hydrothermal vent systems, the silica particles are predominant in the hydrothermal sediments, but the iron oxyhydroxides are abundant with increasing distance from the vent systems.

すら熱力学的に完全に理解されたわけではなく、未だ多くの元素の挙動が説明不可能である。したがって、本論3章で推定された太古代の熱水組成についても大きな不確定性を含んでいる。筆者はこれを解決する一つの方法として高温高压岩石熱水反応実験が適しているのではないかと考えている。現在の高温熱水発生メカニズムにおいて、鉱物間による反応速度の違いや変質過程の酸化還元反応速度などの理解が進んできたのも30年以上にわたる実験的な検証によるところが大きい。したがって、太古代の熱水組成も実験で再現することによって本論で提示したモデルの検証・修正を行っていくべきだろう。近年、実際に筆者らは冥王代のコマチアイトホストの熱水系や本稿で示した太古代の玄武岩ホストの熱水系を模擬した実験を行っており、水素に富む熱水やアルカリ性の熱水の再現に成功している。一方、これらの実験により熱力学計算では再現できないことも新たに分かってきた。本稿には盛り込まなかったが、これらの熱水実験 (Yoshizaki *et al.*, 2009; Shibuya *et al.*, 2013a) やより若い時代の海底熱水変質作用に関する研究 (Shibuya *et al.*, 2007 b, 2013 b; Kawai *et al.*, 2008) についても興味のある読者がおられたら是非参照されたい。

謝 辞

このたび日本地球化学会奨励賞を受賞するにあたって、推薦して下さった海洋研究開発機構の鈴木勝彦博士、選考に関われた先生方、会員の皆様に深く感謝致します。本研究は私が学部4年生の時に、東京工業大学の丸山茂徳先生に卒業論文の研究地域として Cleaverville 地域の地質調査に連れて行って頂いたことから始まりました。このとき味わった地質学の面白さが今の私の研究に大きな影響を与えていることは間違いありません。その後、様々な年代のオフィオライトや付加体、緑色岩帯での地質調査では、東京工業大学の小宮剛先生 (現: 東京大学)、北島宏輝博士 (現: ウィスコンシン大学)、太田努先生 (現: 岡山大学地球物質科学研究センター)、香川大学の寺林優先生、筑波大学の安間了先生、レスター大学のブライアン・ウィンドレー先生、クイーンズランド大学のケン・コラーソン先生にご指導頂きました。炭酸塩の同位体分析では、東京工業大学吉田尚弘教授、上野雄一郎先生ならびに吉田研究室の皆様にご指導頂き、同位体の素晴らしさを教えて頂きました。これは私が大学院博士課程後半に地球化学に力を注ぎ始めたきっかけ

になりました。また、海洋研究開発機構の高井研博士と熊谷英憲博士には2006年のインド洋航海に連れて行って頂きました。このときダイナミックな熱水活動を直接観察させて頂いたことが、私が熱水組成再現のための実験研究や生命の起源の研究を始めた大きなきっかけになりました。現在、高井博士には微生物学や研究に対する取り組み方など様々な面で厳しくご指導頂いており深く感謝致します。さらに、ここですべての方の名前を挙げることはできませんが、私の日々の作業、分析、実験などは多くの方々の支えによって成り立っています。この場をお借りして、深く感謝の意を表します。最後に、私の日々の研究活動を支えてくれている妻と息子に感謝致します。

引用文献

- Alt, J. C. (1995) Subseafloor processes in mid-oceanic ridge hydrothermal systems. In: *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions* (eds. S. E. Humphris, R. A. Zierenberg, L. S. Mullineaux and R. E. Thomson), American Geophysical Union, pp. 85–114.
- 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., Muehlenbachs, K. and Honnorez, J. (1986) An oxygen isotopic profile through the upper kilometer of the oceanic crust, DSDP Hole 504B. *Earth and Planetary Science Letters*, **80**, 217–229.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Douville, E., Jean-Baptiste, P., Radford-Knoery, J., Fouquet, Y., Dapigny, A. and Stievenard, M. (2000) Compared geochemical signatures and the evolution of Menez Gwen (37° 50'N) and Lucky Strike (37° 17'N) hydrothermal fluids, south of the Azores Triple Junction on the Mid-Atlantic Ridge. *Chemical Geology*, **171**, 49–75.
- Ding, K., Seyfried, W. E., Jr., Zhang, Z., Tivey, M. K., Von Damm, K. L. and Bradley, A. M. (2005) The in situ pH of hydrothermal fluids at mid-ocean ridges. *Earth and Planetary Science Letters*, **237**, 167–174.
- Dymek, R. F. and Klein, C. (1988) Chemistry, petrology and origin of banded iron-formation lithologies from the 3800 Ma Isua Supracrustal Belt, West Greenland. *Precambrian Research*, **39**, 247–302.
- Ferry, J. G. and House, C. H. (2006) The stepwise evolution of early life driven by energy conservation. *Molecular Biology and Evolution*, **23**, 1286–1292.
- Grotzinger, J. P. and Kasting, J. F. (1993) New constraints on Precambrian ocean composition. *Journal of Geology*, **101**, 235–243.
- Hickman, A. H. (2002) Geology of the Roebourne 1:100000 sheet. Geological Survey of Western Australia, pp. 35.

- Hofmann, A. and Harris, C. (2008) Silica alteration zones in the Barberton greenstone belt: A window into subseafloor processes 3.5-3.3 Ga ago. *Chemical Geology*, **257**, 221-239.
- Holland, H. D. (1999) When did the Earth's atmosphere become oxic? A Reply. *The Geochemical News*, **100**, 20-22.
- Holmden, C. and Muehlenbachs, K. (1993) The $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio of 2-billion-year-old seawater inferred from ancient oceanic crust. *Science*, **259**, 1733-1736.
- Huston, D. L. and Logan, G. A. (2004) Barite, BIFs and bugs: evidence for the evolution of the Earth's early hydrosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, **220**, 41-55.
- Jaffrés, J. B. D., Shields, G. A. and Wallmann, K. (2007) The oxygen isotope evolution of seawater: A critical review of a long-standing controversy and an improved geological water cycle model for the past 3.4 billion years. *Earth-Science Reviews*, **83**, 83-122.
- Kato, Y., Ohta, I., Tsunematsu, T., Watanabe, Y., Isozaki, Y., Maruyama, S. and Imai, N. (1998) Rare earth element variations in mid-Archean banded iron formations: Implications for the chemistry of ocean and continent and plate tectonics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 3475-3497.
- Kawai, T., Windley, B. F., Shibuya, T., Omori, S., Sawaki, Y. and Maruyama, S. (2008) Large P-T gap between Ballantrae blueschist/garnet pyroxenite and surrounding ophiolite, southern Scotland, UK: Diapiric exhumation of a Caledonian serpentinite melange. *Lithos*, **104**, 337-354.
- Kelley, D. S., Karson, J. A., Blackman, D. K., Früh-Green, G. L., Butterfield, D. A., Lilley, M. D., Olson, E. J., Schrenk, M. O., Roe, K. K., Lebon, G. T., Rivizzigno, P. and the AT 3-60 Shipboard Party (2001) An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30° N. *Nature*, **412**, 145-149.
- Kerrick, D. M. and Connolly, J. A. D. (2001) Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, **189**, 19-29.
- 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, C. and Beukes, N. J. (1992) Proterozoic iron formations. In: *Proterozoic crustal evolution* (ed. K. C. Condie), Elsevier, pp. 383-418.
- Knauth, L. P. and Lowe, D. R. (2003) High Archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of cherts in the 3.5 Ga Swaziland Supergroup, South Africa. *Geological Society of America Bulletin*, **115**, 566-580.
- Kump, L. R. and Seyfried, W. E., Jr. (2005) Hydrothermal Fe fluxes during the Precambrian: Effect of low oceanic sulfate concentrations and low hydrostatic pressure on the composition of black smokers. *Earth and Planetary Science Letters*, **235**, 654-662.
- Lawrence, J. R. and Gieskes, J. M. (1981) Constraints on water transport and alteration in the oceanic crust from the isotopic composition of pore water. *Journal of Geophysical Research*, **86**, 7924-7934.
- Liou, J. G., Maruyama, S. and Cho, M. (1987) Very low-grade metamorphism of volcanic and volcanoclastic rocks - mineral assemblages and mineral facies. In: *Low Temperature Metamorphism* (ed. M. Frey), Blackie and Son, pp. 59-113.
- Lowe, D. R. and Tice, M. M. (2004) Geologic evidence for Archean atmospheric and climatic evolution: Fluctuating levels of CO_2 , CH_4 , and O_2 with an overriding tectonic control. *Geology*, **32**, 493-496.
- Martin, W., Baross, J., Kelley, D. and Russell, M. J. (2008) Hydrothermal vents and the origin of life. *Nature Reviews Microbiology*, **6**, 805-814.
- Merlivat, L., Pineau, F. and Javoy, M. (1987) Hydrothermal vent waters at 13°N on the East Pacific Rise: isotopic composition and gas concentration. *Earth and Planetary Science Letters*, **84**, 100-108.
- Nakamura, K. and Kato, Y. (2004) Carbonatization of oceanic crust by the seafloor hydrothermal activity and its significance as a CO_2 sink in the Early Archean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 4595-4618.
- Ohmoto, H. (1997) When did the Earth's atmosphere become oxic? *The Geochemical News*, **93**, 12-13, 26-27.
- Ohmoto, H., Watanabe, Y. and Kumazawa, K. (2004) Evidence from massive siderite beds for a CO_2 -rich atmosphere before ~1.8 billion years ago. *Nature*, **429**, 395-399.
- Ohta, H., Maruyama, S., Takahashi, E., Watanabe, Y. and Kato, Y. (1996) Field occurrence, geochemistry and petrogenesis of the Archean Mid-Oceanic Ridge Basalts (AMORBs) of the Cleaverville area, Pilbara Craton, Western Australia. *Lithos*, **37**, 199-221.
- Reymer, A. and Schubert, G. (1984) Phanerozoic addition rates to the continental crust and crustal growth. *Tectonics*, **3**, 63-77.
- Russell, M. J. (2007) The alkaline solution to the emergence of life: energy, entropy and early evolution. *Acta Biotheoretica*, **55**, 133-179.
- Rye, R., Kuo, P. H. and Holland, H. D. (1995) Atmospheric carbon dioxide concentrations before 2.2 billion years ago. *Nature*, **378**, 603-605.
- Santosh, M. and Omori, S. (2008) CO_2 windows from mantle to atmosphere: Models on ultrahigh-temperature metamorphism and speculations on the link with melting of snowball Earth. *Gondwana Research*, **14**, 82-96.
- Schidlowski, M., Hayes, J. M. and Kaplan, I. R. (1983) Isotopic inferences of ancient biochemistries: Carbon, sulfur, hydrogen and nitrogen. In: *Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution* (ed. J. W. Schopf), Princeton Uni-

- versity Press, pp. 149–186.
- Seyfried, W. E., Jr. and Ding, K. (1995) Phase equilibria in subseafloor hydrothermal systems: A review of the role of redox, temperature, pH and dissolved Cl on the chemistry of hot spring fluids at mid-ocean ridges. In: *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions* (eds. S. E. Humphris, R. A. Zierenberg, L. S. Mullineaux and R. E. Thomson), American Geophysical Union, pp. 248–272.
- Seyfried, W. E., Jr., Ding, K. and Berndt, M. E. (1991) Phase equilibria constraints on the chemistry of hot spring fluids at mid-ocean ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 3559–3580.
- Shanks, W. C., III, Bohlke, J. K. and Seal, R. R., II (1995) Stable isotopes in mid-ocean ridge hydrothermal systems: interactions between fluids, minerals, and organisms. In: *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions* (eds. S. E. Humphris, R. A. Zierenberg, L. S. Mullineaux and R. E. Thomson), American Geophysical Union, pp. 194–221.
- Shibuya, T., Kitajima, K., Komiya, T., Terabayashi, M. and Maruyama, S. (2007a) Middle Archean ocean ridge hydrothermal metamorphism and alteration recorded in the Cleaverville area, Pilbara Craton, Western Australia. *Journal of Metamorphic Geology*, **25**, 751–767.
- Shibuya, T., Komiya, T., Nakamura, K., Takai, K. and Maruyama, S. (2010) Highly alkaline, high-temperature hydrothermal fluids in the early Archean ocean. *Precambrian Research*, **182**, 230–238.
- Shibuya, T., Yoshizaki, M., Masaki, Y., Suzuki, K. and Takai, K. (2013a) Reactions between basalt and CO₂-rich seawater at 250 and 350°C, 500 bars: implications for the CO₂ sequestration into the modern oceanic crust and the composition of hydrothermal vent fluid in the CO₂-rich early ocean. *Chemical Geology*, **359**, 1–9.
- Shibuya, T., Komiya, T., Anma, R., Ota, T., Omori, S., Kon, Y., Yamamoto, S. and Maruyama, S. (2007b) Progressive metamorphism of the Taitao ophiolite; evidence for axial and off-axis hydrothermal alterations. *Lithos*, **98**, 233–260.
- Shibuya, T., Tahata, M., Ueno, Y., Komiya, T., Takai, K., Yoshida, N., Maruyama, S. and Russell, M. J. (2013b) Decrease of seawater CO₂ concentration in the Late Archean: An implication from 2.6 Ga seafloor hydrothermal alteration. *Precambrian Research*, **236**, 59–64.
- Shibuya, T., Tahata, M., Kitajima, K., Ueno, Y., Komiya, T., Yamamoto, S., Igisu, M., Terabayashi, M., Sawaki, Y., Takai, K., Yoshida, N. and Maruyama, S. (2012) Depth variation of carbon and oxygen isotopes of calcites in Archean altered upper oceanic crust: Implications for the CO₂ flux from ocean to oceanic crust in the Archean. *Earth and Planetary Science Letters*, **321–322**, 64–73.
- Sleep, N. H. and Zahnle, K. (2001) Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth. *Journal of Geophysical Research*, **106**, 1373–1399.
- Sun, S. and Hickman, A. H. (1999) Geochemical characteristics of ca 3.0-Ga Cleaverville greenstones and later mafic dykes, west Pilbara: implication for Archaean crustal accretion. *AGSO Research Newsletter*, **31**.
- Takai, K., Nakamura, K., Suzuki, K., Inagaki, F., Nealson, K. H. and Kumagai, H. (2006) Ultramafics-Hydrothermalism-Hydrogenesis-HyperSLiME (UltraH³) linkage: a key insight into early microbial ecosystem in the Archean deep-sea hydrothermal systems. *Paleontological Research*, **10**, 269–282.
- Terabayashi, M., Masuda, Y. and Ozawa, H. (2003) Archean ocean-floor metamorphism in the North Pole area, Pilbara Craton, Western Australia. *Precambrian Research*, **123**, 167–180.
- Van Kranendonk, M. J., Smithies, R. H., Hickman, A. H. and Champion, D. C. (2007) Review: secular tectonic evolution of Archean continental crust: interplay between horizontal and vertical processes in the formation of the Pilbara Craton, Australia. *Terra Nova*, **19**, 1–38.
- Veizer, J., Clayton, R. N., Hinton, R. W., von Brunn, V., Mason, T. R., Buck, S. G. and Hoefs, J. (1990) Geochemistry of Precambrian carbonates: 3-shelf seas and non-marine environments of the Archean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 2717–2729.
- Von Damm, K. L. and Lilley, M. D. (2004) Diffuse flow hydrothermal fluids from 9° 50'N East Pacific Rise: Origin, evolution and biogeochemical controls. In: *The Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges* (eds. W. S. D. Wilcock, E. F. DeLong, D. S. Kelley, J. A. Baross and S. C. Cary), American Geophysical Union, pp. 245–268.
- Yoshizaki, M., Shibuya, T., Suzuki, K., Shimizu, K., Nakamura, K., Takai, K., Omori, S. and Maruyama, S. (2009) H₂ generation by experimental hydrothermal alteration of komatiitic glass at 300°C and 500 bars: A preliminary result from on-going experiment. *Geochemical Journal*, **43**, e17–e22.