熱水系物質循環と海水組成の進化

鹿 園 直 建*

Mass Transfer in Hydrothermal System and Evolution of Seawater Chemistry

Naotatsu SHIKAZONO*

Abstract

Geochemical data on the evolution of seawater chemistry during the past one billion years (Sr/Ca, Li/Ca, Ge/Si, $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$, $\delta^{34}\text{S}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) were summarized. These data indicate that the variations in seawater chemistry have been influenced by the circulation of hydrothermal solution at mid-oceanic ridges. The circulation rate of hydrothermal solution is related to ocean floor spreading rate. Thus, it is considered that tectonics is important factor in controlling the chemical evolution of seawater.

Tectonics affects not only seawater chemistry, but also CO_2 content in atmosphere and consequently climate. A correlation between $\delta^{34}\text{S}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations of seawater indicates that hydrothermal solution and seawater-rock interaction was important for causing the variations in seawater chemistry before 1 billion years ago. Geochemical data (REE *etc.*) on BIF (banded iron formations) and sedimentary rocks indicate that the hydrothermal solution-oceanic crust interaction controlled Archean seawater chemistry. Influence of this interaction on the seawater chemistry decreased from Archean to Proterozoic, while weathering and biogenic activity became important.

I. はじめに

海水組成の支配要因について今まで多くの研究がなされてきたが、これらをまとめると、河川からの流入、堆積物の生成、海洋底玄武岩、堆積物と海洋との相互作用に力点がおかれてきた。ところが1970年代後半から、海嶺、背弧海盆において多くの熱水が発見され、現世の海水組成に対するこれらの影響が指摘されている。この現世の海水組成に対する熱水の影響が指摘されているが、過去の海水組成に対する熱水の影響の評価は少ない。そこでここではそこに力点をおき、まとめてみたい。そのために、1) 現世-第三紀、2) 過去1億

年、3) 1-6億年前、4) 6-38億年前と分け、時代別に熱水の影響について概観する。

II. 現世-第三紀の海水組成と熱水フラックス

筆者は、現世-第三紀(0-20Ma)における海底熱水系が海水組成に与えるグローバルな影響について、定量的に評価をした(鹿園, 1992, 1993)。その結果、元素(Mg, Li, As, Sb など)によってはこの影響が大きいことを示した。例えば表1には、Mgの海洋へのインプットとアウトプットがまとめられている。これより、熱水(海嶺軸部、山腹(フランク)部)によるMgフラックスは $(7.3-3.6) \times 10^{13} \text{g/年}$ で、河川によるものは

* 慶応義塾大学理工学部地球科学教室

* Department of Earth Sciences, Keio University

$12.9 \times 10^{13} \text{g/年}$ であり、ともに重要な要因であることがわかる。

Holland (1984) による Sr の現在の地球化学サイクル (図1) によれば、海水への熱水フラックスは $8.7 \times 10^{11} \text{g/年}$ 、また、河川フラックスは $3.2 \times 10^{12} \text{g/年}$ である。したがって、熱水フラックスは河川フラックスの1/4強である。地球化学バランスについては Sr が最も詳細に明らかにされている元素であり、他の元素濃度、同位体組成に関しても、多かれ少なかれ熱水フラックスの影響を考慮する必要があると考えられる。しかしながら、過去の研究は河川フラックスと堆積フラックスの研究に力点が置かれていた。以下では、より古い時代にまでさかのぼり、この海底熱水系の海水組成に対する影響についての考察を行ないたい。

III. 過去1億年の海水組成の変動

過去1億年の海洋底の歴史は、近年の DSDP (深海掘削計画) による深海の海洋底堆積物の研究により明らかにされた。特にこの深海堆積物の時間目盛りが様々な方法によって正確に決められ、堆積物の性質の時間的変化を求めることができるようになった。また、この堆積物の性質は海水組成と密接な関連性を持っている。したがって、この堆積物の組成変動を知ることによって海水組成変動を明らかにすることが可能である。以下では堆積物と海水組成変動に関するデータをまとめ、それらの解釈を行なってみる。特に海底熱水系、テクトニクスと海水組成変動との関係について考察してみたい。

1) Sr/Ca 比

浮遊性有孔虫 (planktonic foraminifera) は時代によって種が変化するので、この種の変化をもとにして深海堆積物の時間目盛りを正確につけることができる。また、有孔虫は炭酸カルシウム補償深度 (CCD) 以浅の海底の堆積物中に普遍的に含まれているので、海水組成変動を知る上において有効な研究対象である。有孔虫の殻には微量成分としてアルカリ元素 (Na, K, Li など)、アルカリ土類元素 (Sr, Mg など) が含まれている。

表 1 Mg の現在の海洋へのインプットとアウトプット

現在の海洋中の Mg バランス ($\times 10^{13} \text{g/年}$)	
インプット: 河 川 水	12.9
アウトプット: 海 嶺 軸 部	2.4-1.2
堆 積	6.1
フランク部	7.3-3.6
計	15.8-10.9

図 1 現在の Sr 地球化学フラックス (Holland, 1984)

この微量元素濃度は海水中の微量成分/Ca 濃度比を反映するであろうから、この微量元素の分析を行えば海水中の微量元素の組成変化を知ることが可能である。

図2に、この有孔虫の殻中の Sr/Ca 比の時間変動を示す (Graham *et al.*, 1982; Holland, 1984)。これより明らかなように、現在より1億年前にかけて Sr/Ca 比は大まかには減少しているといえる。これについては Holland (1984) により、海嶺での熱水活動の影響が古い時代ほど大きいという解釈がなされている。海水は海嶺や背弧海盆近くで地下に浸透し、マグマによって熱せられ、熱水となり、上昇し、海底から噴出する。重金属元素類 (Cu, Pb, Zn, Au, Ag など) および Ca, Li, K などは岩石から熱水へと移動するので、この熱水が海底から噴出することにより、海水へこれらの元素が流入する。ところが、Mg, SO_4^{2-} は海水が地下で岩石と反応することにより岩石の方へ移行するので、この熱水・海水循環によって、海水中の Mg, SO_4^{2-} は減少する。海嶺の熱水中の Sr 濃度は約 8 ppm であり、これはもとの海水中の Sr 濃度とほとんど変わらない。したがって、この熱水・海水循環によって海水中

の Sr 濃度は変化をしない。しかし Ca 濃度は上昇をする。すなわち、現在から1億年前にむかっでの有孔虫の Sr/Ca 比の減少は、古い時代ほど熱水活動がさかんであったという解釈ができる。しかし、大陸から侵食され河川によって運搬される岩石種の時間的変化により河川中の Sr/Ca 比が変化し、そのために海水中の Sr/Ca 比が変化したという解釈もできる。しかし、この岩石種の変化についてはよくわかっていない。現在の平均河川水中の Sr/Ca 比 (重量化) は 4×10^{-3} であり、海水中の Sr/Ca 比は 1.9×10^{-2} である。したがって、単純に考えると古い時代の方が河川水の影響が大きいとも考えられる。この他に海水から沈澱するカルサイトとアラゴナイトの比率の変化も考えられる。アラゴナイトはカルサイトに比べて Sr を濃集しやすいので、海水中の Sr/Ca 比が同じでも、有孔虫の殻の Sr/Ca 比はアラゴナイトの含有量が多ければ大きくなる。したがって、有孔虫の殻が生成する時の条件の違いによってアラゴナイトとカルサイトの量比が変わり、海水から有孔虫へ取られる Sr/Ca 比が異なる。その結果として海水中の Sr/Ca 比が変化することになる。

図2 中期中新世以降の浮遊性有孔虫の Sr/Ca 比の時間変化
(Graham *et al.*, 1982; Holland, 1984)

図の右下の破線内のデータは、電子顕微鏡観察と酸素同位体の研究より変質していることが明らかにされたサンプルに相当する。右上の図は、保存のよいサンプルのデータを示す。

有孔虫の殻（主成分 CaCO_3 ）が形成される時、取り込まれる Sr は Ca に比べるとあまり濃集していかない。すなわち、その Sr/Ca 比は海水のそれより小さい（一國, 1978）。したがって、有孔虫の殻の生産が多くなると、海水中の Sr/Ca 比はしだいに上昇することが考えられる。つまり、海水中の Sr/Ca 比は生物活動の影響も受ける。海水中の Sr/Ca 比が河川中の Sr/Ca 比より低い原因および時代によって変動する原因として、上のことより熱水の影響と生物の影響が考えられ、今後はそれぞれの寄与の程度についての定量的検討が必要である。

2) Li/Ca 比

Edmond *et al.* (1979) は、海嶺の熱水組成および熱水噴出量より求めた様々な元素の熱水フラックスを、河川によるフラックスと比較をした。それによると、Li は熱水からの寄与の最も大きい元素である。このことは、Holland (1984), Seyfried *et al.* (1984) によっても指摘されている。Holland (1984) は過去の堆積物の Li 含有量をまとめ、海底堆積物中の高 Li 含有量は、海嶺の熱水の影響によるとした。しかし最近の研究では、Edmond *et al.* (1979), Von Damm *et al.* (1985) によって考えられたほど熱水の海水組成に対する影響は大きくない。Delaney and Boyle (1986) は、過去の海水に対する熱水の影響をみるために有孔虫の殻の Li 含有量を分析した（図 3）。その結果、Li/Ca 比は過去 120 Ma あまり変化していない。彼らはこのことより、熱水フラックスも過去 120 Ma においてそれほど変化しなかった（現在の 120-130% 以内）と解釈した。彼らのデータから、熱水による Li フラックスは Edmond *et al.* (1979) が推定したほどには大きくなかったということはいえよう。しかし、Sleep *et al.* (1983) のいうように海嶺軸部での熱水フラックスが Edmond *et al.* (1979) の 1/6-1/10 であるならば、Li の熱水フラックスと河川フラックスは同じくらいとなる。そうすれば、熱水フラックスが倍になったとしても（河川のフラックスを同じと考える）海水中の Li 含量は 1.5 倍にしかない。一方、Ca の熱水フラックスが増

えれば、海嶺軸部だけでなく山腹（フランク）からの Ca フラックスも増すであろう。現世の山腹（フランク）での Ca フラックスは、Wolery (1979) によれば $(6-12) \times 10^{13} \text{g/年}$ と求められている。これは海嶺軸部での $2.3 \times 10^{13} \text{g/年}$ (Edmond *et al.*, 1979 の推定値) より大きい。また、Ca とは異なり、熱水フラックスが増えても山腹（フランク）部からの Li フラックスは増加しないと思われる。このことは、岩石-水相互作用において Ca 濃度は温度による変化が少ないが、Li 濃度は温度の上昇とともに増加することから推定される。

図 3 過去 1 億 1 千 600 万年の有孔虫の殻（カルサイト）の Li/Ca 比の変化
(Delaney and Boyle, 1986)

(a) すべてのサイトの有孔虫方解石の Li/Ca 比,
(b) 2-5 m.y. 間 (0-10 m.y.), 5 m.y. 間 (10-40 m.y.), 10 m.y. 間 (40-110 m.y.), 6 m.y. 間 (110-116 m.y.) 間の平均の Li/Ca 比。

すなわち、海嶺軸部の熱水中の Li/Ca 比の方が、山腹（フランク）部の循環水の Li/Ca 比よりも大きくなるはずである。また、Stoffyn-Egli and Mackenzie (1984) によれば、 Li は低温の風化作用により粘土鉱物にとりこまれ、堆積物中の間隙水の Li 濃度も海水より低くなる。したがって Delaney and Boyle (1986) の考えたように、海嶺での熱水フラックスが増せば有孔虫の Li/Ca 比が増すというように単純にはいかない。すなわち Wolery (1979) が指摘したように、熱水フラックスに関して海嶺軸部だけのものでなく、海嶺軸部から離れたところの山腹（フランク）部からのフラックスも検討する必要がある。

3) ストロンチウム同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比)

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の変化についても有孔虫の殻（炭酸塩鉱物）を使って詳細な研究が行なわれている (Palmer and Elderfield, 1985; Hodell *et al.*, 1990, 1991)。これによると、現在から過去（4千万年前）にかけて海水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は0.7093から0.7078へと小さくなっている（図4）。Palmer and Elderfield (1985)により、この変化は大陸の風化速度の違いによるという解釈がなされている。すなわち、一般的に大陸性の岩石の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は海洋性の岩石の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ よりも大きいので、風化侵食速度が大きく河川から海へ岩石が運搬される量が多くなれば、海水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は大きくなると思われる。しかし Tardy *et al.* (1989)

図4 過去7千万年の海水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の変化 (Richter *et al.*, 1992)

によれば、河川からの供給量は、現在から1億年前にむかって増えていくとしている。8千万年-1億1千万年前で、地殻生成速度と熱流量は現在よりも大きかったといわれている。そうすると大陸では $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の低い岩石の占める割合が大きくなり、こういう岩石の影響を海水が受けるという解釈もなりたつ。現在については各岩石からのストロンチウム同位体の風化フラックスは明らかにされているが（図1）、古い時代についてははっきりしていない。一方、Raymo *et al.* (1988) によると、ヒマラヤとアンデス山脈の隆起速度とも海水組成は関係しているといわれている。また Richter *et al.* (1992) は、インド-アジア大陸の衝突により20-15Ma で侵食速度が増したことが海水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を上昇させたと考えた。さらに Richter *et al.* (1992) は、古い時代の海水中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ と大陸同士の衝突との関係について考察した。例えば、デボン紀とカンブリア紀の高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を大陸の“extensive deformation”によると考えた。Hodell *et al.* (1990) は、このテクトニクスの影響のほかに気候（氷河期-間氷期）の影響の重要性を指摘しているが、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ が急激に上昇するのは氷河期-間氷期の繰り返しがあり、氷期による古い岩石の剝削がなされるためと考えられている (Hodell *et al.*, 1990; Miller *et al.*, 1990)。

以上の解釈以外に $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比が古い時代（1億年）にむかって減少することに対して、海嶺での熱水・海水循環速度が大きくなったという解釈もなされている (Holland, 1984)。海水が地下に浸透し、玄武岩と反応すれば、玄武岩中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は海水よりも低いので、変質海水（熱水）の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は海水の値より低くなる。こういう熱水が海水へ多く流入すれば、海水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は低い値になる。

4) オスミウム同位体組成 ($^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$)

Pegram *et al.* (1992) は北太平洋の深海底堆積物の $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ を求め、5千800万年前から現在にかけ、この比が3.2から8.6へ上昇したことを示した。またこの比は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比と正の関係を持っている。大陸地殻の $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ は、マント

ル値に比べ大きい値(10以上)を持っているので、彼らはこの変化をヒマラヤの昇に伴う黒色頁岩の風化速度が最近になり大きくなったことによるとした。この解釈の欠点は河川中の $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ が知られていないこと、Os がはたして河川により十分運ばれるかどうかである。しかし、このように考えないで、逆に古い時代のほうが海洋底-海水相互作用が強かったと考えるのもよいであろう。この場合でも、この相互作用によりどのくらいの Os が海洋底玄武岩から海水へ移行するのかがはっきりしないことが問題となる。

5) Ge/Si 比

海成生物源オパール中の Ge/Si 比から、過去3千500万年間の海水の Ge/Si 比の変化が明らかにされ、過去にむかうほど減少していることがわかった (Shemesh *et al.*, 1989)。これは過去ほど熱水の影響が大きかったか、最近ほど風化の影響が大きかったためと考えられている。しかし、この場合もオスミウム同位体組成データと同じように、河川水、熱水中の Ge/Si 比が明らかにさ

図5 過去10億年の海水の $\delta^{34}\text{S}$ の変化 (Claypool *et al.*, 1980)

れていないのが問題である。

6) 硫黄同位体組成 ($\delta^{34}\text{S}$)

古代海水の $\delta^{34}\text{S}$ の変化は、主として蒸発岩中の $\delta^{34}\text{S}$ より求められている (例えば, Claypool *et al.*, 1980) (図5)。塊状硫化物鉱床の $\delta^{34}\text{S}$ と蒸発岩の $\delta^{34}\text{S}$ には平行性がみられるので (Sangster, 1976) (図6), この塊状硫化物鉱床の $\delta^{34}\text{S}$ を用いて、海水の $\delta^{34}\text{S}$ を推定することも可能である。この $\delta^{34}\text{S}$ は現在から100Ma までさかのぼると、しだいに低い値になっている (Claypool *et al.*, 1980) (図5)。この変化に関して Holland (1984) は、古い時代ほど海嶺での熱水循環がさかんであったためであるという解釈をした。海嶺の熱水循環で海水中の SO_4^{2-} は CaSO_4 の沈澱により減少する。一方、海水起源の熱水と玄武岩が反応すると玄武岩から熱水中へ S^{2-} が入り込む。玄武岩の $\delta^{34}\text{S}$ は低い値(0‰くらい)であるので、熱水の $\delta^{34}\text{S}$ は低い値になる。したがって熱

図6 塊状硫化物鉱床および蒸発岩の $\delta^{34}\text{S}$ の時間的变化 (Sangster, 1976; 佐々木, 1979) 黒丸は塊状硫化物鉱床の平均の $\delta^{34}\text{S}$ 値, 白丸は蒸発岩(古代海水)の平均の $\delta^{34}\text{S}$ 値を示す。

水循環がさかんになると、海水の $\delta^{34}\text{S}$ は小さくなる。この $\delta^{34}\text{S}$ はこの他に大陸から河川による S の供給、および海底堆積物中におけるバクテリアによる SO_4^{2-} の H_2S への還元によって大きな影響を受ける。一般に河川水中の SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ の値は、大陸の岩石の中の $\delta^{34}\text{S}$ の値に近い。すなわち岩石中の還元硫黄が酸化され SO_4^{2-} になる時の硫黄同位体分別は小さいと思われる。一般に岩石中の $\delta^{34}\text{S}$ は海水の値よりも小さい。したがって、古い時代ほど河川から海水への供給量が大きかった (Tardy *et al.*, 1989) という点でも、海水の $\delta^{34}\text{S}$ の変化を説明することが可能であろう。しかし、この点は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の変化とは矛盾してしまう。すなわち、もしも河川水からの供給量が多くなれば $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は大きくなるはずであるが、河川からの供給量が大きかったとされる古い時代の海水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ はむしろ小さい。バクテリアによる SO_4^{2-} から H_2S への還元反応により軽い硫黄を多く濃集した H_2S が取られるから、残った SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ は大きい値になっていく。したがって海水中の $\delta^{34}\text{S}$ の値はこの還元の程度によっている。一般的に還元反応が進めば海水の SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ は大きい値になる。古い時代ほど海水の $\delta^{34}\text{S}$ が小さくなるということは、このバクテリアによる還元反応が古い時代ほどあまりおこななかったという解釈もなりたつ。しかし、今のところ証拠はない。白亜紀 (100±10my.) において大陸の縁辺部の多くが閉鎖性の環境であったといわれている (Arthur and Schlanger, 1979; Holland, 1984)。このような閉鎖性環境においては還元反応がおり、海水中の $\delta^{34}\text{S}$ は大きい値となるであろう。ところがこの時代の海水の $\delta^{34}\text{S}$ は低い値 (13-15‰) になっている。これはむしろ逆の傾向である。したがってこのことは、海水から蒸発岩として取られる SO_4^{2-} 、または海嶺や背弧海盆、島弧における熱水・海水循環がさかんになり、海水から取られる CaSO_4 の量が古い時代ほど多く、また熱水により供給される硫化水素が多かったと考えた方がよい。事実、白亜紀においては、マントルからのスーパープリュームにより海嶺、島弧等での火山活動がさかん

になったといわれている (Larson, 1991)。一方、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の1億年前から現在にかけての上昇に対して、隆起量、風化量による解釈が正しければ、 $\delta^{34}\text{S}$ は現在に近づくほど小さい値にならないといけない。しかし、これと逆になっている。したがってこの説が正しいとすれば生物の作用を考えないといけない。バクテリア還元が現在に近いほど大きくなったと考えればよい。現在に近いほど海水準が下がり、大陸棚面積が増え、生物による影響が大きくなったとも考えられる。

以上、過去1億年の海水組成変動のデータと解釈をのべてきた。解釈としては大きく2つある。1つは海嶺(軸部、山腹(フランク)部)での熱水・海水循環の速度の違いであり、他の解釈は大陸からの河川の供給量の違いである。熱水・海水循環速度が古い時代ほど大きかったとすれば、 Sr/Ca 比、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比、 $\delta^{34}\text{S}$ の時代的变化を矛盾なく説明できる。 Li/Ca 比については、海嶺軸部での熱水・海水循環では解釈できないという考えもあるが、これについては海嶺での山腹(フランク)部の影響を考えればよいことを示した。すなわち熱水・海水循環によってすべてのデータを説明することも可能である。一方、河川による供給の違いによるという考えが正しいのなら、隆起、侵食量とともに生物作用を考えないといけない。

大陸からの河川の供給量は、大陸の生成速度、隆起速度と関係している。一般的には生成速度、隆起速度が大きくなれば河川からの供給量は大きくなる。この供給量は物理的要因(例えば高度の違い)だけでなく、気温とも大きな関係がある (Berner *et al.*, 1983)。この他大陸分布も重要である。すなわち、例えば赤道付近に大陸が広く分布していれば、侵食量が多くなる。気温および大陸面積量ともに古い時代ほど侵食量が大きくなることを示唆している。しかしながら、これだけで海水の $\delta^{34}\text{S}$ と $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 変化の対応性を説明することは難しそうである。大陸の生成速度や隆起速度はサブダクションの速度、角度、様式(リッジサブダクション、マリアナ型、チリ型など)と大いに関係している。大陸をつくる火成活動としては、このサブダクションに伴うもの以外に、ホ

ットスポット、ホットリジョンによるものがあり、これらの活動も大陸の侵食速度と関係しているであろう。

以上、熱水・海水循環にせよ、河川による供給にせよ、過去1億年の海水組成変動は、地球の内的作用と大いに関係していることをのべてきた。すなわちプレートテクトニクスとの関係があるであろう。したがって、以下では、このプレート運動の過去1億年の変化についてまとめてみる。

7) 海洋底拡大速度

過去1億年の海洋底拡大速度について様々な議論がある。Pitman (1978), Davis and Solomon (1981) は、85Ma までは現在の2倍くらいの速度であったと推定した。一方、Berner *et al.* (1983) は現在に比べて120%増という推定をした。一般的には現在から1億年前にむかうにつれ、海洋底拡大速度は現在よりも大きかったという考えがよい。しかしその拡大速度は各海嶺により異なり、その変化は連続的でない (Cande *et al.*, 1988; Patriat and Segoufin, 1988; 小沢ほか, 1990; Mayes *et al.*, 1990)。

海洋底拡大速度がマグマの供給速度に比例するものとして、拡大速度と海水組成 (Mg 濃度) との関係を以下に求めてみる。今、定常状態を考えると、以下の式がなりたつ。

$$R \cdot W \cdot m_{Mg} (dV_{R \cdot W} / dt) = \\ \phi m_{Mg} (dV_H / dt) + \phi m_{Mg} (dV_L / dt)$$

ここで、 $R \cdot W \cdot m_{Mg}$: 河川水中の Mg 濃度, $V_{R \cdot H}$: 河川流量, V_H : 熱水量, V_L : 風化量, 堆積量, t : 時間, ϕm_{Mg} : 海水中の Mg 定常濃度。

拡大速度が ϕ 倍になったとしたら、

$$R \cdot W \cdot m_{Mg} (dV_{R \cdot W} / dt) = K \text{ (一定) とおくと,} \\ K = \phi m_{Mg} \phi (dV_H / dt) + \phi m_{Mg} \phi (dV_L / dt) = \\ \phi m_{Mg} \phi (dV_H / dt + dV_L / dt) \\ \phi m_{Mg} = K / \phi (dV_H / dt + dV_L / dt) \text{ となる。}$$

ところで $(dV_H / dt) / (dV_L / dt) = x$, $(dV_L / dt) = y$ とおくと

$$\phi m_{Mg} = K / \phi (xy + y).$$

x , y が一定であれば、海水中の Mg 濃度は ϕ が大きくなると減少する。その減少の仕方は ϕ が小さいところで ϕ が上昇したほうが大きい。

$\delta^{18}O$ および $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比変化に関して ϕ との関係が Holland (1984) により求められている。これによると $\delta^{18}O$ の場合、海洋底拡大速度が2倍になっても海水の $\delta^{18}O$ はほとんど変わらない。ところが、拡大速度が1/10くらいになると $\delta^{18}O$ はかなり低くなる (-10% くらい)。しかしながら過去の海水の $\delta^{18}O$ の変化はこれほど大きいことはない (Holland, 1984), $\delta^{18}O$ の研究から、過去1億年間に於いて現在に比べてそれほど拡大速度の変化はなかったということがいえる。この海水の $\delta^{18}O$ の変化は有孔虫の殻をつくる $CaCO_3$ の $\delta^{18}O$ よりくわしく求められており (Douglas and Savin, 1971, 1973, 1975; Savin *et al.*, 1975; Holland, 1984), この変化は気温変動による氷床量の増減によるものと解釈されている。また、海洋底拡大速度と海嶺玄武岩との化学組成、同位体組成との関係も指摘されており (小沢ほか, 1990), このことから拡大速度の変化によって海水組成が変化することも考えられる。例えば、拡大速度が小さい場合、海嶺玄武岩の $^{87}Sr/^{86}Sr$ は0.7025-0.7037であるが、大きい場合は0.7025-0.7029くらいである。しかし、この関係についての解釈は今のところ難しい。

以上の他に、この拡大速度と海洋組成との関係を論じた例として、Berner *et al.* (1983) の研究をあげることができる。Berner *et al.* (1983) は、過去1億年の地球表層部での炭素サイクルについて定量的に評価した。彼らは珪酸塩-炭酸塩反応を仮定し、海嶺拡大速度が増すことによりサブダクション速度が増し、このことで火山ガス、変成作用による二酸化炭素の脱ガス量が増し、大気、海水中に二酸化炭素が増し、温室効果により気温が上昇することを示した。また大陸の面積変動による影響も考慮している。以上の計算により求められた気温カーブと、他の方法 (例えば、古生物学的研究) から求められた気温カーブの傾向は大体一致しているという。すなわちテクトニクスが気温や二酸化炭素濃度に影響を与えるものとして重要であるという。このテクトニクスと気候との密接な関係は、Hays and Pitman (1973), Fisher and Arthur (1977), によってもいわれてい

る。しかしこの気温変動は、大陸面積、大陸分布、氷床面積、海流、海水循環、大気循環、太陽黒点活動、アルベドと関係しており、単純にプレートテクトニクスと結びつくものでもない。

8) その他の変化——大陸面積、分布、熱流量

過去1億年間に於いて、大陸面積、大陸分布、熱流量の変化もみられる。例えば、白亜紀においてグローバルな海進がみられ、熱流量は現在に比べて15%高かったと考えられている。また、Sprague and Pollack (1980) および Harrison (1980) は、白亜紀の海洋底熱流量が現在に比べて35%以上も高かったと推定している。

大陸面積については、Barron *et al.* (1981) のデータをもとに Berner *et al.* (1983), Tardy *et al.* (1989) が求めているが、それによると現在の大陸面積に対して古い時代の方が大陸面積が小さく、1億年前では現在の大陸面積を1とすると0.8くらいである。

以上、過去1億年間の海洋組成変動を明らかにし、その組成変動要因について考慮してきた。そして、海水組成に対する地球の内的要因の影響の重要性を指摘した。特に熱水・海水循環の影響、地殻の生成速度、海洋底拡大速度、プレート運動と海洋組成との関係について考えた。このことは、地球表層部の環境は外的システム (exogenic system) と内的システム (endogenic system) の相互作用の上になりたっていることを意味している。

一方、ここで述べた考えに対置されるものとして、地球表層システムを閉鎖系とし、このシステム内部でのリザーバー間のフラックスで、各リザーバーの時間的変動を解釈する考えがある。例えば、Garrels and Lerman (1984) は、この地球表層システムの閉鎖系モデルにより、海水-大気リザーバーの $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ の時間的変化の解釈を行なった。Berner (1987) は、同様の考えで大気の酸素量の変化を求めた。Holland (1988) は、これに対し火山ガスの影響の重要性を指摘している。すなわち、火山ガスの酸化-還元状態 ($(\text{CO} + \text{CO}_2)/(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})$) が堆積岩の $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$ を支配する要因として重要であるとした。この火山ガスが石灰岩の生成量に影響を与えたり、過去1億

年の大気の CO_2 濃度変化と火山岩噴出量との対応があることが Ronov などによっていわれている (Budyko *et al.*, 1985)。しかし、大気中の CO_2 濃度、 O_2 濃度、火山ガス、火山岩噴出量、温度というデータは、 Li/Ca 比、 Sr/Ca 比、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比、 $\delta^{34}\text{S}$ 変化に比べて精度が高いものではない。すなわち、これらのデータは、時間について連続的に求められたものではなく、また間接的に推定されたものである。この影響が大きいとしたら、地球表層システムを閉鎖系とみなすことはできないことを示唆する。

IV. 1億年-6億年前の海水組成に対する熱水の影響

1億年より古い時代についての地球化学データ、テクトニックデータは少ないのでそれほどくわしいことはいえない。しかし、ここでは地球化学データの中で比較的多量に得られている $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Veizer and Compston, 1974; Veizer, 1976; Burke *et al.*, 1982) と $\delta^{34}\text{S}$ (Claypool *et al.*, 1980) の変化をもとに簡単な考察を行なってみる。図5および図7に示すように、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ と $\delta^{34}\text{S}$ との大きな対応がみられている。例えば、ペルム (二畳) 紀/トリアス (三畳) 紀境界で $\delta^{34}\text{S}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ とともに非常に低い値になっている。それより古い時代では、6億年前にむかってともに大きい値になっていく。このことは、熱水の影響の違いによるという考えがなりたつことを示している。すなわち、ペルム紀/トリアス紀境界時にマントルプルームによる玄武岩噴出があり、この玄武岩と海水・熱水相互作用がさかんで、熱水の影響で $\delta^{34}\text{S}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ がともに低くなったと解釈できる。次に新しい時代から古い時代にかけての $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{34}\text{S}$ の変化を、よりこまかいスケールでみえる。 $\delta^{34}\text{S}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ とともに現在から白亜紀にかけ下がっていき、ジュラ紀になり上昇し、トリアス紀で高くなり、ペルム紀/トリアス紀境界で急激に下がり、ペルム紀からミシシッピ紀、デボン紀では高くなる。シルル紀で $\delta^{34}\text{S}$ は低くなるが、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は高い。オルドビス紀からカンブリア紀にかけて $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{34}\text{S}$ はと

もに高くなっていく。この対応性について今回の考えをあてはめることが可能である。すなわち、ペルム紀／トリアス紀境界で熱水の影響が大きく、それ以前の時代ではその影響が小さくなっていったと考えることが可能である。またこれらの変動は、造山運動や大陸の衝突、分裂に対応していると考えられている (Holland, 1984)。例えば、カンブリア紀からペルム紀にかけ、しだいにパンゲア大陸が大きくなっていったことと、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ が小さくなっていったこととの対応がみられる。また、オルドビス紀の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の極小は Taconic 造山、デボン紀中期は Acadian 造山、石炭紀の極小は Hercynian 造山、ペルム紀の極小はパンゲア超大陸の生成、ジュラ紀の極小は Timmerian 造山との対応がある (Holland, 1984)。造山運動と $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ との対応があったとして、この解釈には2つある。1つは海嶺と島弧の火山活動・熱水活動の違いという考えである。もう1つは、造山運動により風化、侵食量・海水準大陸棚面積の変化などによる生物活動の変化によるという考えである。図5と図7を比較してみると、 $\delta^{34}\text{S}$ と $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 間に大まかな対応があるといえる。しかし、 $\delta^{34}\text{S}$ と $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の増減の時間的変化をよりくわしく比べると、必ずしも対応があるとはいえない。例えば現在の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は、カンブリア紀のピークと大体等しいが、現在の $\delta^{34}\text{S}$ はカンブリア紀の $\delta^{34}\text{S}$ よりかなり低い。この現在

の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ が高いことは、Richter *et al.* (1992) のいうヒマラヤ山脈からの古い岩石の影響という特殊な条件を反映していることを意味しているのであろう。またこの他の解釈として、ペルム紀／トリアス紀境界は乾燥期であり (Tardy *et al.*, 1989)、河川からの影響が小さくなったために相対的に海洋地殻-海水相互作用の影響が大きくなったということも考えられる。

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{34}\text{S}$ と $\delta^{13}\text{C}$ の3つの異なるデータ間の対応もみられる。例えば、ペルム紀／トリアス紀境界で海水の炭酸塩 $\delta^{13}\text{C}$ が大きくなっている。これについては、火山ガス、熱水からの CO_2 供給量が増え、この CO_2 が堆積、埋没時に有機物として取られ、残った CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ が大きくなるという解釈がなりたつ。

堆積物の炭酸塩の $\delta^{13}\text{C}$ と硫酸塩の $\delta^{34}\text{S}$ との間に負の対応があることがよく知られている (Holland, 1978; Lerman, 1982)。この関係がみられることは、海水中の SO_4^{2-} が有機物により還元され、硫化物、 CO_2 ができる反応によって説明される。すなわち、この反応が進めば硫酸塩の $\delta^{34}\text{S}$ は大きくなり、 CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ は小さくなる。

このように、火山ガス、熱水の CO_2 が多くなると $\delta^{13}\text{C}$ が増え、 $\delta^{34}\text{S}$ は小さくなる。火山ガス、熱水は $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ すべての変化をもたらすと考えてもよい。

図7 顕生代海水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の変化 (Burke *et al.*, 1982)

V. 先カンブリア時代

(16-38億年前の海洋組成に対する熱水の影響)

先カンブリア時代の海洋組成に関しては、情報に限られているために推定することが難しい。しかし、縞状鉄鉱層の研究をはじめ、研究が近年大いに進展した。

1) 始生代

始生代(約6億年前より古い時代)の海水の $\delta^{34}\text{S}$ は縞状鉄鉱層、塊状硫化物鉱床の $\delta^{34}\text{S}$ の値から推定されている。それによると低い値(0%付近)になっている。このことは先カンブリア紀で熱水や海洋地殻-海水相互作用の影響が大きかったことを示唆する。

始生代において海底で縞状鉄鉱層(BIF)が熱水から生成されたということが、希土類元素組成(REE)、炭素同位体組成、Nd同位体組成の分析から最近いわれている(Jacobson, 1988a, b; Klein and Blenkes, 1989; Beukas *et al.*, 1990; Derry and Jacobson, 1990; Danielson *et al.*, 1992; 内野ほか, 1992)。例えば、BIFのREEパターン(コンドライト規格値)はEuの正の異常を示している。熱水(海嶺の熱水、黒鉄鉱床をもたらした熱水)もEuの正の異常を持っていることが特徴であるので(Shikazono and Matsumoto, 1989), Euの正の異常を持つBIFは熱水起源であろう。一方、BIFがEuの正の異常を持つことについての別の解釈もある。すなわち当時の海水がEuの正の異常を持ち、これがBIFに反映したという考えである。当時の海水の酸化条件がかなり低く、海水-玄武岩相互作用により2価のEuが3価の他の希土類元素に比べて海水中に多く溶けていた可能性はある。現在の海水はCeの負の異常を持っているが、始生代のFe-Mn酸化物は持っていない(Holland, 1984)。現在の海水の酸化条件は高いのでCeは4価となり、固相として固定化され、海水中でCeの負の異常がみられる。ところが始生代の海水の酸化条件が低ければ、このようなことはおこらなかったであろう。このCeの負の異常がみられない点と高Fe濃度は、海水が還元条件であることを示している。

また以上のデータは海洋地殻-海水相互作用によって海水組成が決められていたことを示唆する。

Derry and Jacobson (1990)は、先カンブリア紀の海洋への熱水フラックスと堆積フラックスを比べ、熱水フラックスが大きかったことを示しているが(例えば、Fe: $3.7-19 \times 10^8 \text{g/年}$ (熱水フラックス), SiO_2 : $2.4-12 \times 10^{13} \text{g/年}$ (熱水フラックス), $1.2 \times 10^{13} \text{g/年}$ (堆積フラックス))、仮定した熱水の温度によってこの熱水フラックスが大きく変わることには注意すべきである。一方、Kump and Holland (1992)によると、堆積岩中のFe, Mn, Li含量が少ないために、熱水によるFeフラックスが大気中の O_2 濃度や酸化-還元サイクルに対する影響はあまり大きくないという。今後はこのようなデータをより多く集め検討すれば、Derry and Jacobson (1990)の考えとKump and Holland (1992)の考えのどちらが正しいのかがはっきりするであろう。

Veizer *et al.* (1989)およびKump and Holland (1992)は、始生代初期の堆積岩中のFe, Mn含量が高いことを示し、このことから海水中のFe, Mn濃度がそれ以降に比べて高かったことを意味していると考えた。この原因としては、酸化条件が低いことが第一に考えられるが、この他に海洋底玄武岩と海水との相互作用がさかんなにされたことも考えられる。これと同じようなことが海水中のEu濃度についてもいえるであろう。

始生代における海嶺の熱水によるFeの供給速度は、現在に比べて大変大きかったと推定されている。例えば、現在の海嶺からのFe供給速度はオーストラリア、ハマスレーベイズのBIFのFeの沈澱速度の15%くらいである(Holland, 1984; Kump and Holland, 1992)。

BIFに伴う重晶石の $\delta^{34}\text{S}$ は、硫化物(黄鉄鉱)の $\delta^{34}\text{S}$ とあまり変わらないくらいに低い値であり、当時は硫酸還元細菌の働きがあまりなかったことを示唆する。ただし、酸化イオウ細菌による硫化水素の硫酸イオンへの酸化反応はおこったかも知れない。また大陸面積も大きくなかったであろうから、河川による海水組

成に対する影響も小さかったであろう。したがって熱水の影響が河川、生物の影響に比べ大きかったと考えられる。この他に、Holland (1984) は頁岩中の Li 含有量から、始生代、原生代においても熱水・海水循環によるフラックスの大きい Li が熱水により海水につけ加わり、堆積岩へ移行したと考えた。始生代の海水については、海水と海底玄武岩間の相互作用と熱水フラックスによって支配された“volcanogenic oceans”という考えも出されているが (Fryer *et al.*, 1979; Veizer *et al.*, 1982), Li 含量からは、それほど熱水の影響は大きくなかったといえる (Holland, 1984)。

以上のように、始生代において海水-海洋地殻相互作用がさかんになされていたという考えは、始生代の海底の熱流量が高く、地温勾配が大きかったという考え (Burke and Kidd, 1978; Davis, 1980; Turcotte, 1980; Richter, 1985) と調和的である。また始生代の海水-海洋地殻間相互作用が海底の広範囲にわたってさかんになされていたであろうことは、チャートの $\delta^{18}\text{O}$ の研究から推定された高海水温 (Perry, 1967; Perry *et al.*, 1978; Knauth and Lowe, 1978) からも推定される。しかしこの温度推定については、当時の海水の $\delta^{18}\text{O}$ の推定ができないということ、およびチャートの再結晶の時の $\delta^{18}\text{O}$ の変化ということもあり問題がある。

2) 原生代

25億年前以降になると、大陸地殻が発達し、生物の進化もみられ、これらの影響が相対的に大きくなっていったと考えられている。例えば、Holland (1992) は古土壌の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ をしらべ、18.5億年前に急激に大気、海洋の酸素分圧が上昇したと推定した。Hattori *et al.* (1983) は堆積岩中の黄鉄鉱の $\delta^{34}\text{S}$ をしらべ、22億年以前では値が一定しているが、それ以降はばらつくようになることを明らかにし、その原因をバクテリア作用に求めた。

この他の堆積岩中の地球化学データ (REE, La/Yb, $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) も、25億年前くらいで急激な変化がみられる (図8: Veizer,

図8 堆積岩の地球化学データの変化 (Veizer, 1976)

1976)。Nd 同位体組成もこのくらいの時代に変化をしている (Jacobson and Pimentel-Klose, 1988)。これらの変化は、25億年くらい前の急激な大陸の発達によると一般的に解釈されている。すなわち、大陸地殻の影響が25億年くらいから大きくなったという考えである。スペリオル型の縞状鉄鉱層の地球化学データ (Nd 同位体, REE) も、この時代より熱水の寄与よりも大陸地殻の影響が大きくなってきたことを示唆している (Alber and McCulloch, 1993)。

VI. ま と め

以上の議論をまとめると以下の通りになる。

(1) 現世-第三紀の海水組成の中で熱水活動の影響を考慮すべき元素としては、Mg, Sr, Li, As などがある。

(2) 近年 DSDP により深海堆積物の地球化学データが多く得られ、過去1億年までの海水組成変動について明らかにされた。例えば $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ は古い時代ほど小さくなっていく。これらの系統的な変動はインド-アジア大陸の衝突によるヒマラヤの上昇に伴い、風化侵食が進み、河川フラックスの影響が現在に近づくほど大きくなった結果であるという解釈が一般的である。しかし、テクトニクスのデータ（海洋底拡大速度など）および $\delta^{34}\text{S}$ 変動を考慮すると、古い時代ほど海洋地殻-海水相互作用が大きかったという解釈もなりたつ。

(3) 1億年-6億年前の海水組成の変動に関しては $\delta^{34}\text{S}$ および $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ のデータが多く得られている。しかし、他のデータは少ない。 $\delta^{34}\text{S}$ と $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ との大きな対応がみられ、これについても海洋地殻-海水相互作用の影響が示唆される。

(4) 6億年前の海水組成についてのデータも不十分であるが、最近堆積岩、縞状鉄鉱層の地球化学データが得られている。例えば、これらのデータから始生代の縞状鉄鉱層の熱水起源説が提起され、始生代における活発な海洋地殻-海水相互作用によって海水組成の決定がなされたと考えられている。

(5) 25億年前を境にして、堆積岩、縞状鉄鉱層の化学組成の変化がみられる。25億年前では海洋地殻-海水・熱水の相互作用がさかんで、海水の Fe, Mn 濃度は高く、Eu の正の異常を持っていたであろう。一方、 $\delta^{34}\text{S}$ および $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は低かったであろう。25億年前以降は、海洋地殻-海水相互作用の他に大陸地殻、生物の作用の影響がみられるようになり、海水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ および $\delta^{34}\text{S}$ はともに大きくなっていったと考えられる。

VII. 今後の研究課題

今後行なうべき研究としては、以下があげられよう。

(1) 大陸、大気、太陽放射量など、地球表層システムと内的システムの相互作用と海水組成との関係に関するシステム解析を行なう。

(2) テクトニクス変動要因の1つとしての深部の地球システム（例えば、マントルプルーム、マントル/コア境界）を研究する。

(3) 地球化学データには、時間に対して連続的かつ正確に求められるものと（例えば、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ ）、そうでないもの（例えば、火山ガス、マグマ供給量、 CO_2 , O_2 ）がある。今後は後者の時間的変化を正確に求める方法論の確立を行ない、その変動要因を明らかにする必要がある。

(4) ここでは熱水として海嶺から噴出するものだけしか取り上げなかった。しかし今後は、背弧海盆の熱水系、ホットスポット、島弧における火山活動、および低温での岩石-海水相互作用の海水組成に対する影響を研究する必要がある。特に始生代においては、どのような場でどのくらいの温度で海洋地殻-海水・熱水相互作用がなされたかが問題である。

(5) 海洋地殻-海水相互作用の場をいくつかに分けると同様、大陸地殻を構成する各岩石種をいくつかに分け、各時代でのそれぞれの岩石種の風化フラックスについて求める必要がある。

(6) そして、海洋地殻-海水・熱水相互作用、大陸地殻、生物作用の影響の時間的変化をより正確に求めるべきであろう。

(7) 今までの研究は、個々のデータをもとに海水組成変動を論じている。しかしながら、モデルはすべてのデータを矛盾なく説明できるものでなければいけない。今回取り上げた地球化学データ、テクトニックデータだけでなく、各場、各時代に関してより多くの種類のデータ（硫黄同位体、酸素同位体、炭素同位体、Nd 同位体、Os 同位体、REE パターン、Li 含量、Mg 含量、Sr/Ca 比、K/Na 比、Ge/Si 比、 CO_2 濃度、 O_2 濃度、大陸分布面積、閉鎖性海域面積、大陸の位置、プレー

ト運動速度, プレート沈み込み様式, コリジョン, 海洋底拡大速度, 熱水・海水循環速度, 海水準変動, 気温など) を得てこれらのデータの整合性, 特に個々の元素組成, 同位体組成の相互作用についての議論を進めるべきであろう。海水の $\delta^{34}\text{S}$ の変化, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の変化については, 今までにくわしい定量的取扱いがなされている。しかし, これをカップリングさせた系列 (例えば, Ca-Sr-S-C-O サイクル) についての議論を深める必要がある。

(8) 内的-外的相互作用がともに重要であれば, ここで論じた物質サイクルだけでなく, 熱-物質循環をカップリングさせた扱いが必要となる (Tajika and Matsui, 1992)。そして, 大気-海洋-地殻-マントルシステムにおける全元素の地球生成初期より現在に至る地球化学フラックス, 物質・熱循環に関する現象とメカニズムの解明がなされることが期待される。

謝 辞

本研究を進めるにあたり Dick Holland 教授 (ハーバード大学), 川幡徳高氏 (地質調査所), 多田隆治氏 (東京大学) との討論は大変有意義であった。また伊藤科学財団研究助成金の一部を本研究にあてさせていただいた。以上記し, 感謝の意を表したい。

文 献

- Albert, C. and McCulloch, M. T. (1993): Rare earth element and neodymium isotopic compositions of the banded iron-formations and associated shales from Hamersley, western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 187-204.
- Arthur, M. A. and Schlager, S. O. (1979): Cretaceous "Oceanic Anoxic Events" as causal factors in development of reef-reservoired giant oil fields. *Bull. Amer. Assoc. Petr. Geol.*, **63**, 870-885.
- Barron, E. J., Harrison, C. G. A., Sloan, J. L. and Horg, W. W. (1981): Paleogeography, 180 million years ago to the present. *Eclogae Geologicae Helveticae*, **74**, p. 443.
- Berner, R. A. (1987): Models for carbon and sulfur cycles and atmospheric oxygen: Application to paleozoic history. *Am. J. Sci.*, **287**, 177-196.
- 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. *Am. J. Sci.*, **283**, 641-683.
- Beukes, N. J., Klein, C., Karfman, A. J. and Hages, J. M. (1990): Carbonate petrography, kerogen distribution, and carbon and oxygen isotope variation in an early proterozoic transition from limestone to iron-formation deposition; Transvaal Supergroup, south Africa. *Econ. Geol.*, **85**, 663-690.
- Budyko, M. I., Ronov, A. B. and Yanshin, A. L. (1985): *History of the earth's atmosphere*. Springer Verlag, Berlin, 139p.
- Burke, K. and Kidd, W. S. F. (1978): Were Archean continental geothermal gradients much steeper than those of today? *Nature* (London), **272**, 240-241.
- Burke, W. H., Denison, R. E., Hetherington, E. A., Koepnick, R. B., Nelson, H. F. and Otto, J. B. (1982): Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology*, **10**, 516-519.
- Cande, S. C. et al. (1988): Plate kinematics of the south Atlantic: Cretaceous to present. *J. Geophys. Res.*, **93**, 13479-13492.
- Claypool, G. E., Holser, W. T., Kaplar, I. R. and Zak, I. (1980): The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, **28**, 199-260.
- Danielson, A., Moler, P. and Dulski, P. (1992): The europium anomalies in banded iron formation and the thermal history of the oceanic crust. *Chem. Geol.*, **97**, 89-100.
- Davies, G. F. (1980): Thermal histories of convective Earth models and constraints on radiogenic heat production in the Earth. *J. Geophys. Res.*, **85**, 2517-2530.
- Davis, D. M. and Solomon, S. G. (1981): Variations in the velocities of the major plates since the Late Cretaceous. *Tectonophysics*, **74**, 189-208.
- Delaney, M. L. and Boyle, E. A. (1986): Lithium in foraminiferal shells: Implications for high-temperature hydrothermal circulation fluxes and oceanic crustal generation rates. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **80**, 91-105.
- Derry, L. A. and Jacobson, S. B. (1990): The chemical evolution of Precambrian seawater: Evidence from REEs in banded iron formations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 2965-2977.
- Douglas, R. G. and Savin, S. M. (1971): Isotopic analyses of planktonic foraminifera from the Cenozoic of the northwest Pacific, Leg 6. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, **6**, U. S. Govt. Printing Office, Washington, D. C., 1123-1127.
- Douglas, R. G. and Savin, S. M. (1973): Oxygen and carbon isotope analyses of Cretaceous and Tertiary foraminifera from the central North Pacific. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*,

- 17, U. S. Govt. Printing Office, Washington, D. C., 591-605.
- Douglas, R. G. and Savin, S. M. (1975): Oxygen and carbon isotopic analyses of Tertiary and Cretaceous microfossils from Shatsky Rise and other sites in the North Pacific Ocean. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, **32**, U. S. Govt. Printing Office, Washington, D. C., 509-520.
- Edmond, J. M., Measure, C., 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 Planet. Sci. Lett.*, **46**, 1-18.
- Fisher, A. G. and Arthur, M. A. (1977): Secular variations in the pelagic realm. *Soc. Econ. Paleontologists Mineralogists Spec. Pub.*, **25**, 19-50.
- Fryer, B. J., Fyfe, W. S. and Kerrich, R. (1979): Archean volcanogenic oceans. *Chem. Geol.*, **24**, 25-33.
- Garrels, R. M. and Lerman, A. (1984): Coupling of the sedimentary sulfur and carbon cycles—An improved model. *Am. J. Sci.*, **284**, 989-1007.
- Graham, D. W., Bender, M. L. and Keigwin, L. D. Jr. (1982): Strontium-calcium ratios in Cenozoic planktonic foraminifera. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1281-1292.
- Harrison, G. C. A. (1980): Spreading rates and heat flow. *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 1041-1044.
- Hattori, K., Krouse, H. R. and Cambell, F. A. (1983): The start of sulfur oxidation in continental environments; about 2.2×10^9 years ago. *Science*, **221**, 549-551.
- Hays, J. D. and Pitman, W. C. (1973): Lithospheric plate motion, sea level changes, and ecological consequences. *Nature*, **246**, 18-22.
- Hodell, D. A., Mead, G. A. and Mueller, P. A. (1990): Variation in the strontium isotopic composition of seawater (8Ma) to present: Implications for chemical weathering rates and dissolved fluxes to the oceans. *Chem. Geol.* (Isotope Geo-science Section), **80**, 291-308.
- Hodell, D. A., Mueller, P. A. and Garrido, J. R. (1991): Variations in the strontium isotopic composition of seawater during the Neogene. *Geology*, **19**, 24-27.
- Holland, H. D. (1978): *Chemistry of the atmosphere and oceans*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 351p.
- Holland, H. D. (1984): *The chemical evolution of the atmosphere and oceans*. Princeton University Press, Princeton, N. J., 582p.
- Holland, H. D. (1988): Volcanic gases and isotopic record of carbon and sulfur in sedimentary rocks. *IGC Abst.*, **2**, p. 66.
- Holland, H. D. (1992): Major aspect of atmospheric evolution during the Precambrian. *IGC Abst.*, **1**, p. 170.
- 一国雅巳 (1978): 溶液と固相間の元素分配. 立見辰雄編: 現代鉱床学の基礎. 東京大学出版会, 119-126.
- Jacobson, S. B. (1988a): Isotopic constraints on crustal growth and recycling. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **90**, 315-329.
- Jacobson, S. B. (1988b): Isotopic and chemical constraints on mantle-crust evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1341-1350.
- Jacobson, S. B. and Pimetel-Klose, M. R. (1988): A Nd isotopic variations in Precambrian banded iron formations. *Geophys. Res. Lett.*, **15**, 393-396.
- Klein, C. and Blenkes, N. J. (1989): Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the early Proterozoic transvaal supergroup, South Africa. *Econ. Geol.*, **84**, 1733-1744.
- Knauth, L. P. and Lowe, D. R. (1978): Oxygen isotope geochemistry of cherts from the Onverwacht Group (3.4 billion years), Transvaal, South Africa, with implications for secular variations in the isotopic composition of chert. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **41**, 209-222.
- Kump, L. R. and Holland, H. D. (1992): Iron in Precambrian rocks: Implications for the global oxygen budget of the ancient Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3217-3223.
- Larson, R. L. (1991): Latest pulse of Earth: Evidence for a mid-Cretaceous superplume. *Geology*, **19**, 547-550.
- Lerman, A. (1982): Sedimentary balance through geological time. In Holland, H. D. and Schidlowski, M. eds.: *Mineral deposits and the evolution of the biosphere*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 237-257.
- Mayes, C. L., Lawver, L. A. and Sandwell, D. T. (1990): Tectonic history and new isochron chart of the south Pacific mid-Cretaceous superplume. *J. Geophys. Res.*, **95**, 8543-8567.
- Miller, K. G., Feigenson, M. D. and Wright, J. D. (1991): Miocene isotope standard section, DSDP Site 608: An evaluation of isotope and biostratigraphic resolution. *Paleoceanography*, **6**, 33-52.
- 小沢一仁・川幌穂高・中西正男 (1990): 海洋底形成論と拡大速度, *科学*, **60**, 661-669.
- Palmer, M. R. and Elderfield, H. (1985): Sr isotope composition of sea water over the past 75Myr. *Nature*, **314**, 526-528.
- Patriat, P. and Segoufin, J. (1988): 'Reconstruction of the central Indian Ocean. *Tectonophys.*, **155**, 211-234.

- Pegram, W. J., Krishnaswami, S., Ravizza, G. E. and Turekian, K. K. (1992): The record of sea water $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ variation through the Cenozoic. *Earth Planet. Sci. Express*, December 28, 1992, III-IV.
- Perry, E. C. Jr. (1967): The oxygen isotopic chemistry of ancient cherts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **3**, 62-66.
- Perry, E. C. Jr., Ahmad, S. N. and Swulius, T. M. (1978): The oxygen isotopic composition of 380 m. y. old metamorphosed chert and iron formation from Isukasia, West Greenland. *J. Geol.*, **86**, 223-239.
- Pitman, W. C. (1978): Relationship between eustacy and stratigraphic sequences of passive margins. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **89**, 1289-1403.
- Raymo, M. E., Ruddiman, W. F. and Froelich, P. N. (1988): Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology*, **16**, 649-653.
- Richter, F. M. (1985): Models for the Archean thermal regime. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **73**, 350-360.
- Richter, F. M., Rowley, D. B. and De Paolo, D. J. (1992): Sr isotope evolution of seawater: The role of tectonics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **109**, 11-23.
- 佐々木 昭 (1979): 水と硫黄の起源. 佐々木 昭・石原舜三・関 陽太郎編: 地球の資源/地表の開発 (岩波講座地球科学14). 岩波書店, 45-54.
- Sangster, D. F. (1976): (Chap. 8) Sulfur and lead isotopes in stratabound deposits. In Wolf, K. H. ed.: *Handbook of strata-Bound and stratiform ore deposits*, Vol. 2. Elsevier, New York, 219-266.
- Savin, S. M., Douglas, R. G. and Stelli, F. G. (1975): Tertiary marine paleotemperatures. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **86**, 1499-1510.
- Seyfried, W. E., Janecky, D. R. and Mottl, M. J. (1984): Alteration of the oceanic crust: Implications for geochemical cycles of lithium and boron. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 557-569.
- Shemesh, A., Mortlick, R. A. and Froelich, P. N. (1989): Late Cenozoic Ge/Si record of marine biogenic opal: Implications for variations of riverine fluxes to the oceans. *Paleoceanography*, **4**, 221-234.
- 鹿園直建 (1992): 背弧海盆熱水系と海洋組成. 資源地質, **42**, 207-208.
- 鹿園直建 (1993): 海水中のヒ素の地球化学バランスに対する熱水の影響. 地球化学, **27**, 135-139.
- Shikazono, N. and Matsumoto, R. (1989): Rare earth element geochemistry and evolution of submarine geothermal system accompanied by Kuroko sulfide-sulfate mineralization in Japan. *Proceedings of the 6th International Symposium on Water-Rock Interactions*, p.633.
- Sleep, N. H., Morton J. L., Burnes L. E. and Wolery T. J. (1983): Geophysical constraints on the volume of hydrothermal flow at the ridge axes. In Rona, P. A., Bostrom, K., Laubier and Smith, K. L. Jr. eds.: *Hydrothermal processes at sea-floor spreading centers*. NATO Conf. Ser. IV: Mar. Sci., **12**, Plenum Press, New York, 53-69.
- Sprague, D. and Pollack, H. N. (1980): Heat flow in the Mesozoic and Cenozoic. *Nature*, **285**, 393-395.
- Stoffyn-Egli, P. and Mackenzie, F. T. (1984): Mass balance of dissolved lithium in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 859-872.
- Tajika, E. and Matsui, T. (1992): Evolution of terrestrial proto-CO₂ atmosphere coupled with thermal history of the earth. *Earth Planet. Sci. Express*, October 22, **1**.
- Tardy, Y., N'Kounkou, R. and Probst, J.-L. (1989): The global water cycle and continental erosion during Phanerozoic time (570 my). *Am. J. Sci.*, **289**, 455-483.
- Turcotte, D. L. and Burke, K. (1978): Global sea-level changes and the thermal structure of the earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **41**, 341-346.
- 内野智功・海老原 充・日高 洋・中原弘道・古田直紀・大浦坂勝利・増田俊明・丸山茂徳・鹿園直建 (1992): グリーンランド, イスア地方の先カンブリア紀堆積岩の化学組成. 日本地球化学会講演要旨集, p. 19.
- Veizer, J. (1976): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ evolution of seawater during geologic history of crustal evolution. In Windley, B. F. ed.: *The early history of the Earth*. Wiley-Interscience, New York, 569-578.
- Veizer, J. and Compston, W. (1974): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of seawater during the Phanerozoic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 1461-1484.
- Veizer, J., Compston, W., Hoefs, J. and Nielsen, H. (1982): Mantle buffering of the early oceans. *Naturewissenschaften*, **69**, 173-180.
- Veizer, J., Hoefs, J., Lowe, D. R. and Thurston, P. C. (1989): Geochemistry of Precambrian carbonates II. Archean greenstone belts and Archean sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 859-871.
- Von Damm, K. L., Edmond, J. M., Grant, B., Measure, C. I., Walden, B. and Weiss, R. F. (1985): Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21°N, East Pacific Rise. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2197-2220.
- Wolery, T. J. (1979): Sea water-ocean crust hydrothermal chemistry: Some theoretical considerations. *EOS (Trans. Am. Geophys. Union)*, **60**, p. 863.

(1993年6月7日受付, 1994年1月17日受理)