熱水フラックスとグローバル海洋組成

鹿 園 直 建*

Hydrothermal Flux and Global Ocean Chemistry

Naotatsu SHIKAZONO*

Abstract

Hydrothermal flux from mid-oceanic ridges and back arc basins influences global seawater chemistry. For instance, Mg problem (Drever, 1974) can be solved by taking into account of Mg uptake from seawater due to the interaction of seawater with oceanic crust under hydrothermal conditions. SO_4^{2-} also removes considerably from seawater to oceanic crust. Ca, Si and K transfer from oceanic crust to seawater. This interaction takes place not only at mid-oceanic ridge axis, but also at mid-oceanic ridge flank system. The influence of hydrothermal flux from present-day back arc basins on seawater chemistry is small, compared with that of mid-oceanic ridges. However, hydrothermal flux from back arc basins in Circum Pacific region during middle Miocene (25-15 Ma) (*e.g.* Green tuff activity) is large. Especially, hydrothermal fluxes of volatile elements (S, As, Sb, Bi, Cl) from back arc basins are large, compared with the hydrothermal fluxes from mid-oceanic ridges. It is concluded that global seawater chemistry is controlled not only by exogenic processes (*e.g.* river input, sedimentation) but also by endogenic processes (*e.g.* hydrothermal activity).

I. はじめに

近年、海嶺や背弧海盆において海底から熱水が噴出し、鉱床が現在生成されつつある現象が次々に見出された。これらの現象の発見は、20世紀後半における地球科学的研究のなかで最大の成果の1つといわれている。従来は、この現象に関し資源的側面からの研究（すなわち金属鉱床の探索と成因に関する研究）が進められてきた。しかしここでは、この現象の環境的側面、すなわちこれらの現象の海水組成に対する影響について取り上げる。大量の熱水が海底下から海洋中に流入すれば、熱水中に溶存していた多くの大量の元素が海洋中に入り込むことになる。また、この熱水の起源は海水と考えられているので、海水が海底下に浸透

し高温下で岩石と反応する間に、海水から岩石に取られていく元素もある。ここではこの熱水フラックス (hydrothermal flux) の海洋組成に対する影響の定量的評価を試みたい。後述するように、この熱水の影響は熱水の噴出する地域の海水の組成に影響を与えるだけでなく、海洋全体に対して影響を与えると考えられる。したがって、ここでは“グローバル海洋組成”に対する熱水フラックスの影響についての考察を行なう。

II. 海洋の地球化学的収支に関する従来の研究

1) 河川水と堆積の影響

海洋の地球化学的収支の問題は古くから研究がなされてきたが、従来の研究では多くの場合、海

* 慶應義塾大学理工学部地球科学教室

* Department of Earth Sciences, Keio University

表 1 海洋からの Mg 除去プロセス (Mg problem) (Drever, 1974)

プ ロ セ ス	Mg 除去推定値 ($\times 10^{13}$ g/年)	河川フラックスに対する %
炭酸塩の生成	0.75	6
イオン交換	0.97	8
グロコナイトの生成	0.39 (最大値)	3
Mg-Fe 交換	2.9 (最大値)	24
間隙水の埋没	1.1	9
	6.1	50

洋組成は河川水からの元素の流入量と海洋からの粒子の沈降による堆積量のバランスによって決定されていると考えられてきた (Garrels and Mackenzie, 1971, 1972)。そして多くの元素に関して海洋の定常状態を仮定し、各元素の滞留時間が求められてきた。この場合の滞留時間 τ は以下の式によって表わされる。

$$\tau = M_i / (dA_i/dt)_{R.W.} \quad (1)$$

ここで、 M_i : i 元素の海洋中の総量, $(dA_i/dt)_{R.W.}$: i 元素の河川からの単位時間当たりの流入量。

以上の考えは海洋を地球表層外的システム (exogenic system) の構成要素として扱い、これを閉鎖系とする考えである。すなわち、風化作用を受けた岩石が河川水により海洋に運搬される駆動力として、太陽エネルギーという外的エネルギーを考えている。そして陸—河川—海洋—海底堆積物系を物質に関する閉じた系とみなす。

1970年代前半以前では、海洋水を以上の地球表層外的システムの一部としてとらえる考え方によって、多くの元素に関する海洋組成の地球化学的収支の問題はほぼ解決していたと思われていた。しかし、すべての元素について解決していたわけではない。例えば、海洋における Mg のソースとシンクを詳しく検討した結果、河川からの Mg のアウトプット量 (65×10^{12} g/年) の半分は今までに知られたシンクだけでは説明できないとされていた (表 1) (Drever, 1974)。この “Mg problem” は未解決の問題として残された。ところが、1970年代の後半になり海洋を外的システム、内的システムの相互作用の場としてとらえる必要性がとねえられはじめ、海嶺での海水循環によって Mg problem が解決できると指摘された (Wo-

lery and Sleep, 1976; Holland, 1978)。

2) 熱流量からの海洋組成に対する熱水系の影響の研究

海洋は外的作用だけでなく、熱水などの内的作用の影響も受けると考えれば、滞留時間は以下の式で表わせられる。

$$\tau = M_i / \{ \sum (dA_i/dt)_{ed} + \sum (dA_i/dt)_{ex} \} \quad (2)$$

ここで、 M_i : i 元素の海洋中の総量, $\sum (dA_i/dt)_i$: i 元素の全フラックス, $\sum (dA_i/dt)_{ed}$: 内的作用による i 元素の全フラックス, $\sum (dA_i/dt)_{ex}$: 外的作用による i 元素の全フラックス, ed : 地球表層外的システム, ed : 地球深部内的システム。

Wolery and Sleep (1976) は海嶺付近の熱流量の理論値 (熱伝導による熱流量計算値) と実測値を比較し、その差を熱水循環によるとして熱水の温度を与え、熱水の噴出率を求めた。この噴出率とアイスランドなどの温泉水データをもとに推定した熱水の組成より、熱水循環による海洋組成に対する影響が推定された。河川からの Mg を 1.9×10^{14} g/年とし、海水の Mg がすべて熱水循環により取られるとすると、この循環が 1.5×10^{17} g/年であればよいことが示されている。この値は熱水の温度を熱損失より求めた値 ($0.6-3.6$) $\times 10^{17}$ g/年 (Holland, 1978) と同レベルである。

3) 海嶺における熱水系の研究

1979年、東太平洋海嶺北緯21°の海底で熱水の噴出が発見された。この熱水は海底面上で冷たい海水と混合し、様々な鉱物 (主として硫化鉱物、硫酸塩鉱物、シリカ) が熱水と海水の混合液から沈澱し、海底面上に金属鉱床を生成する。初期熱水 (冷たい海水と混合する前の熱水をいう) の化

表 2 海嶺および背弧海盆初期熱水の化学組成 (Edmond *et al.*, 1979 ; Von Damm *et al.*, 1985 ; Fouquet *et al.*, 1991)

	標準海水	東太平洋海膨 北緯 13-21°	ワイマス	ファンデフカ	マー 北緯 23-26°	ラウベイズン
Temperature (°C)	2	273/354	315	300/350	321/390	334
pH	7.8	3.1/3.8	5.9	3.2	3.8	2
SiO ₂ (mM)	0.16	15.6/22	9.3/13.8	22.7/23.3	18.2/22	14
Cl (mM)	541	489-760	580-637	896-1,090	559-659	650-800
SO ₄ (mM)	28	0	0	0	0	0
B (μM)	419	—	—	—	518-530	770-870
Na (mM)	465	432-596	472-513	700-800	509-584	520-615
Li (μM)	28	591-1,448	630-1,076	1,110-1,810	411-1,030	580-745
K (mM)	9.8	23.2-29.8	32.5-49	37.3-51.6	17-24	55-80
Rb (μM)	1.3	14.1-33	57-86	28-37	10-11.9	60-75
Mg (mM)	53	0	0	0	0	0
Ca (mM)	10.2	11.6-55	26.6-41.5	77.3-96.4	4.8-26	28-41
Sr (μM)	87	62-182	158-253	230-312	50-99	105-135
Ba (μM)	0.14	—	15-54	5-35	—	20-60
Cs (mM)	2.2	—	—	—	100-180	280-370
Fe (μM)	<0.001	600-10,170	8-180	10,300-18,700	1,640-2,180	1,200-2,900
Mn (μM)	<0.001	361-2,932	128-236	2,610-4,480	443-1,000	5,800-7,100
Cu (μM)	0.007	2-44	<0.02-1.1	<2	10-17	15-35
Zn (μM)	<0.01	2-106	0.1-40	<900	50	1,200-3,100
Cd (nM)	1	17-180	0-46	—	—	700-1,500
Pb (nM)	0.01	14-359	0-652	—	—	3,800-7,000
As (nM)	27	—	283-1,074	—	—	60,000-11,000
Fe/Mn	1-5	0.1-0.8	—	—	3.7-4.8	0.2-0.4
Cs/Rb × 10 ⁻³	1.5	8.2-11.3	—	9.6-11.3	11.7-19	4.7-5
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.7091	—	0.7054	—	0.7028	0.7044
δ ¹¹ B (‰)	39.5	32.2	—	—	26.5-26.8	24.5

学組成を求めるためには、この冷たい海水による混合や鉱物の沈澱の影響を除かないといけない。表 2 に、この熱水の分析データがまとめてある。分析された熱水の多くは冷たい海水と混じったものである。これより多くの元素濃度は温度とある関係を持っていることがわかる。この温度は海水と熱水の混合比に関係している。例えば、Mg 濃度は温度の上昇とともに減少する。この熱水中の Mg 濃度が低いことは、海水-玄武岩反応実験 (Seyfried *et al.*, 1984) や、海水-玄武岩反応間における玄武岩の変質と海水組成変化に関する理論的計算 (Wolery, 1978) によっても示されている。これらのことより、Mg 濃度を 0 に外挿し、

他の元素の初期熱水中の化学組成を求めることができる (表 2) (Edmond *et al.*, 1979 ; Von Damm *et al.*, 1985)。この化学組成が求まり、熱水の噴出率 (kg/年) がわかると熱水の海水組成に対する影響を見積もることができる。

熱水の直接的分析データをもとに海水への熱水フラックスが求められている (Edmond *et al.*, 1979 ; Von Damm *et al.*, 1985)。例えば、ガラパゴス海嶺での低温 (3-13°C) の分析データを高温に外挿し、初期熱水の組成が求められ、この値を海嶺熱水の平均値とし、熱水の噴出率は海洋中の ³He がすべて海嶺軸部の熱水に由来すると仮定して求められた。東太平洋海膨北緯 21° の熱

水の分析データをもとに、Rb, Mn, Mg, Li は海嶺熱水系から海洋への物質フラックスの影響が大きいことも示されている (Von Damm *et al.*, 1985)。ストロンチウムの地球化学的収支計算より、海洋組成に対する熱水の影響も求められている (Palmer and Edmond, 1989)。これらの研究により、熱水フラックスが河川フラックスに比べてかなり大きい元素がみられることが指摘された (Humphris and Thompson, 1977)。例えば、Mg は熱水の影響の方が河川水の影響よりも圧倒的に大きい。したがって Mg problem は海嶺での海水循環によるシンクを考えれば解決されることになる。

しかしながら、その後の研究で、この見積もりは海嶺からの熱水の影響を過大評価していることが明らかになった。例えば、海嶺からの熱流量の研究をもとに、海嶺軸における海水循環によって海水から岩石に取られる Mg 量は河川から供給される量の20%位とされた (Sleep *et al.*, 1980; Mottl, 1983)。このように見積もりに大きな違いがあるのは、海嶺軸からの熱流量が大きく見積もられた (Edmond *et al.*, 1979) からである。またオーシャングローバル ^3He 量と熱水の ^3He /熱比 (Jenkins *et al.*, 1978) より熱流量が見積もられ (Edmond *et al.*, 1978)、これを海洋地殻からの全 advective 熱フラックスと等しいとしている。しかし、現在では海嶺軸からの熱フラックスは全熱フラックスの1/6と考えられている (Sleep *et al.*, 1980)。

すなわち海嶺軸部での熱水による熱損失は 0.9×10^{15} cal/年である。熱水による全熱損失は 5.3×10^{15} cal/年 (6 cm/年の拡大速度の時の軸部 5 km にそっての熱損失) である (Sleep and Wolery, 1978; Sleep *et al.*, 1980)。したがって、海嶺軸での熱水による熱損失は全体の1/5以下である。海嶺軸部での Mg 除去は河川水からの流入量の20%位であるから、単純に5倍すれば海嶺全体の Mg バランスを説明できることになる。

熱水による Li フラックスが河川によるフラックスの10倍であると大変大きいことが指摘された

が (Edmond *et al.*, 1979)、この考えは正しくないであろう。その理由は以下の通りである (Delaney and Boyle, 1986)。

(1) 海水・熱水循環により冷却するマグマチャンバーの地球物理モデル (Bender, 1983)。

(2) Rb, Ce, K の地殻中のリザーバーと推定された熱水フラックスの不一致 (Staudigel and Hart, 1983)。

これらより、熱水循環による物質フラックスは従来の1/6-1/10と考えられる (Sleep *et al.*, 1983)。

海嶺の熱水噴出孔からの熱水噴出は断続的であり、その活動期間は比較的短いと考えられる。この熱水活動の寿命に関しては様々な角度から研究され、1つの噴出孔の寿命は50年以内とされている。このように短いのは、熱水が海底下の通路を上昇する時に、通路に鉱物が沈澱し、ふさがれることが主な理由であるらしい。この他に海水循環によってマグマや高温岩体が冷却し、熱の供給が時間とともに減少することにもよる。これらのことが明らかになり、熱水による物質フラックスは、熱水噴出発見の頃に比べてその影響は一般的に小さいと考えられるようになってきている。

そこで Mg problem は海嶺における海水循環を考えることでいったんは解決されたと思われたのだが、以上述べた理由により、また振り出しにもどってしまった。そのためか、それ以降、海嶺の熱水系のグローバルな海洋組成に対する影響評価に関する研究はほとんどなされていない。1980年代になると、東太平洋海膨北緯21°だけでなく、海嶺において次々と熱水と鉱床が発見され、1980年代はまさに“海嶺熱水性鉱床発見の時代”であった。個々の地域特性調査研究が詳細になされ、グローバルな研究まで手がまわっていないのが現状である。1980年代の研究をふりかえると、例えば個々の地域でのチムニーや鉱床の記載、生成環境、生成メカニズム、マグマチャンバーの形態と熱水系との関係、熱水プルームの流動特性などに関する研究が行なわれた。

III. 海底熱水系の海洋組成に対する影響に関する考察

以上、ここでは今までの海嶺熱水系に関する研究を簡単にまとめたが、以下ではこの海底熱水系が海洋組成に対してどの位影響を与えているのかを、最近の筆者らの研究成果を中心にまとめてみたい。

1) 海嶺山腹部の影響

海嶺での熱水噴出は海嶺軸付近においてなされるので、今までの研究では海嶺軸部（近軸部システム）からの熱流量を海嶺からの全熱流量と考えた (Edmond *et al.*, 1979)。しかし、海嶺がこの近軸部以外に軸部から離れたところの山腹（フランク）部があり、ここにおいて熱水循環がなされ、これによる海洋への熱・物質フラックスもあるであろう (Wolery, 1979; Maris, 1983)。スメクタイト-海水反応を考えると、山腹部からの Ca^{2+} フラックスとして $(60-120) \times 10^{12} \text{ g/年}$ という海水へのフラックスが推定される。これは大変に大きい値であり、海嶺軸部からの値 $(2.3 \times 10^{13} \text{ g/年})$ よりも大きい。すなわち河川水からの Ca フラックスが $4.8 \times 10^{14} \text{ g/年}$ であるから、この数分の1にあたる。また K はスメクタイトにより海水から取られ、これは $(10-20) \times 10^{12} \text{ g/年}$ と求められている。 K は、海嶺軸部からは熱水によって海洋へ供給されるので、逆の方向である。 Mg がこの山腹部における海水循環によってどのように挙動するのかについてははっきりしない。しかしながら、スメクタイトの生成によって Mg が海水から取られることは十分に考えられる。海水-玄武岩反応に関する熱力学計算によると、 Mg サポナイトは比較的低温 (150°C 以下) かつ海水/玄武岩比の大きい条件 (15 以上) で海水-玄武岩反応によって生成する。仮に Mg が Ca と 1 モル : 1 モル交換をすると、この取られる Mg フラックスは $(3.6-7.3) \times 10^{12} \text{ g/年}$ である。現在の海洋へのインプットとアウトプットのバランスをみると、インプットとして河川フラックス $= 12.9 \times 10^{13} \text{ g/年}$ 、および海底玄武岩の風化 $= (7-46) \times 10^{12} \text{ g/年}$ (Wolery, 1979) で、両者をたすと (14.6 ± 1.8)

$\times 10^{13} \text{ g/年}$ となる。アウトプットとして海嶺軸部+堆積+山腹部 $= 2.4 \times 10^{13} + 6.1 \times 10^{13} + (3.6-7.3) \times 10^{13} = (12.1-15.8) \times 10^{13} \text{ g/年} = (14.0 \pm 1.9) \times 10^{13} \text{ g/年}$ となり、山腹部でのフラックスを考慮するとバランスがとれていることがわかる。このような山腹部からの比較的低温の熱水フラックスが海洋組成に影響を与えるであろうことは、海底の熱流量の研究 (Mottl and Wheat, 1994)、間隙水の組成 (Wheat and Mottl, 1994)、ストロンチウム同位体組成 (Hess *et al.*, 1991) からいわれている。

現在、海嶺軸部の近くで熱水の噴出が見出されているが、軸部からかなり離れたところでもこのような熱水循環がおこっている可能性がある。例えば、熱水循環の最大深さを 2 km とすると (Lister, 1973, 1980)、 $3-2 \text{ km}$ 軸から離れたところでも熱水循環はおこるであろう (Humphris and Thompson, 1977)。また海嶺軸部から数 100 km 離れたところでも海水-玄武岩相互作用がおこるといわれている (Anderson *et al.*, 1977)。この熱水・海水循環が、軸部からどの位の距離 (年代) までおこっているのかは、熱伝導による熱流量 (理論値) と実測された熱流量の差から求められる。この距離 (年代) は各海嶺によってかなり異なる。すなわちファンデフカ海嶺 : $< 3 \text{ Ma}$, ガラパゴスリフト : 5 Ma , 東太平洋海膨 : 12 Ma , インド洋 : 40 Ma , 中央大西洋海嶺 : 70 Ma , である (Anderson *et al.*, 1977; Langseth and Anderson, 1979)。

海嶺軸の近くでは W/R (海水/岩石比) は小さく (1-10)、離れるにつれ W/R が大きくなる (Humphris and Thompson, 1977; Mottl, 1983)。この高 W/R 比かつ低温での海水/岩石相互作用の研究例は、大変に少ない。変質作用は海嶺軸近くから離れるにつれ、エピソード変質 → クロライト変質 → スメクタイト変質と変化する。エピソード変質、クロライト変質における物質・熱フラックスの研究は多くなされているが (Mottl, 1983)、このスメクタイト変質に関する研究は今までにあまりなされていない。玄武岩マグマは海嶺軸部から噴出する。ここでエピソード変質、

クロライト変質を受け、その後海洋底拡大により海嶺軸部から離れ、スメクタイト変質を受けるであろう。すなわち玄武岩は重複変質作用を受け、この作用を通し海洋組成に影響を与える。海嶺軸部からかなり離れ、玄武岩が堆積物におおわれるようになると、堆積物の透水係数が低いために海水は地下に浸透しにくくなり、熱水も海底に噴出しにくくなる。しかし一定の熱が与えられれば熱水循環はおこる。以上の熱水循環の様式、変質作用、これにともなう熱・物質フラックスは、海嶺熱水系と以下に述べる背弧海盆熱水系ではかなり異なっていることが予想される。

近年、これらの地域の変質岩の希土類元素組成が求められてきた。そして、この希土類元素の研究から、海嶺からかなり離れたところでも海水と堆積物との間でかなり広範囲に相互作用が行なわれていることが明らかになった。例えば、これらの変質岩の多くは負の Ce 異常を持っている (Shikazono and Matsumoto, 1989)。海水は Ce 異常を持っているから、これらの岩石は海水と反応したことが推定される。ある程度酸化していると Ce は Ce^{4+} となり、岩石の方へ移行し、変質岩はむしろ Ce の正の異常となる。したがってこの負の Ce 異常は、ある程度還元的でおそらく常温より高温の条件下でもたらされたことが考えられる。海嶺や背弧海盆の近くに分布する太平洋地域の堆積物はこの負の Ce 異常を持つ。これは海水起源の比較的低温の熱水の影響によるのであろう (Matsumoto *et al.*, 1985)。

2) 背弧海盆熱水系の影響

現世背弧海盆熱水系：

1980年代後半-1990年代になると、背弧海盆において熱水鉱床の発見があい次いだ。例えば、マリアナ海盆 (Craig *et al.*, 1987)、フィジー (Bendel *et al.*, 1993)、マヌス (Both *et al.*, 1986)、ラウベイズン (Fouquet *et al.*, 1991)、沖縄海盆 (Halbach *et al.*, 1989) などで熱水の噴出と鉱床が発見されている。これらの記載的研究はなされているものの、これらの場から海洋への熱と物質のフラックスに関する研究はなされていない。しかし、アルカリ元素、アルカリ土類

素、重金属元素類に関するこの影響は、海嶺の熱水系に比べると大変に小さいといえるであろう。それは全地球上の背弧海盆 (縁海) での火山噴出率 ($0.1 \text{ km}^3/\text{年}$) が、海嶺での火山噴出率 ($4-6 \text{ km}^3/\text{年}$) に比べて非常に小さいからである (勝井・中村, 1979)。一般的には、この火山噴出率と熱水噴出率は近似的には比例関係にあると思われる。しかしながら、S などの揮発性元素に関しては、背弧海盆や島弧の火山活動による量は海嶺の火山活動に比べても結構大きいらしい (日下部, 1990)。しかしながら、それらの多くは火山ガスによるものであって、熱水から運ばれるものは少ないであろう。また、As など熱水中の濃度が海嶺の熱水に比べて大変に高い元素がある (表 2) (Fouquet *et al.*, 1991)。As およびこれに類似の元素 (Sb, Bi, Tl, Hg など) に関しては背弧海盆からの影響が大きいと思われる (鹿園, 1993)。

第三紀背弧海盆熱水 (黒鉱鉱床)：

以上は現世背弧海盆熱水系についての考察であったが、この熱水系の活動は現世だけでなく過去においても多くの場においてなされていた。例えば、第三紀中新世の日本列島付近の背弧海盆において黒鉱鉱床が生成された。この黒鉱鉱床というのは、主として硫化物および硫酸塩鉱物からなる層状塊状鉱床であり、有用多金属元素 (Cu, Pb, Zn, Fe, Au, Ag, Ba など) を含有している日本の鉱床をさす。この黒鉱鉱床は、同位体 (硫黄、酸素、水素、ストロンチウム) などの研究により、地下に浸透した海水を起源とする熱水と岩石との相互作用により多くの元素が熱水に溶解し、この熱水が海底下に噴出して海水との混合により鉱物が沈澱してできた鉱床と考えられている。黒鉱鉱床は、現世の背弧海盆で生成された鉱床 (例えば、沖縄海盆、フィジー海盆) と類似している (Halbach *et al.*, 1989)。黒鉱鉱床はグリーンタフ地域に胚胎されており、鉱床付近の岩石類は変質作用を広く受けている。

この変質には様々な種類 (続成作用、熱水変質、鉱化変質など) があるが、その多くは海水 (または変質海水)-岩石反応によると思われる。この反応により、海水組成、岩石組成はもとの組成とは

図 1 海嶺，グリーンタフ地域の変質岩組成 (MgO, CaO 含量) (Shikazono, 1994)
a : 玄武岩, b : 流紋岩・デイサイト

異なったものになる。

海嶺やグリーンタフの変質を受けた火山岩類の化学組成の一例を図1に示した (Mottl, 1983; 鹿園, 1992; Shikazono, 1994)。これより MgO 含量は CaO 含量と負の関係になっていることがわかる。この関係は火山岩の分化トレンドとは異なり，源岩の組成の違いでは説明できない。これは変質作用に伴う以下の反応によるであろう。

この反応により スメクタイトやクロライトなど Mg を多く含む鉱物が生成され，海水から Mg が除去される。この反応がおこっていることは，MgO 含量と CaO 含量が負の 1 : 1 勾配を持っていることからいえる。この傾向は火山岩の種類により若干異なる。玄武岩ではこの傾向がはっきりしているが，酸性岩の場合は，もとの CaO 含量が少ないためこの傾向がそれほどはっきりしていない。この変質過程における岩石や溶液の組成変化は，天然の分析データだけでなく，多くの海水-岩石相互作用に関する実験的研究 (Seyfried *et al.*, 1984) や熱力学計算 (Wolery, 1979) に

よっても求められ，実験結果とほぼ一致している。変質火山岩中の MgO 含量は，海水-火山岩反応の程度（または海水／岩石比）を示すものと思われる。したがって，MgO 含量を横軸に取り，縦軸に他の元素濃度を取ると，これらの元素の海水-岩石反応による海水からのアウトプット，または海水へのインプットを推定することができる。

次に，黒鉱地域における海水-岩石反応について考える (Shikazono, 1994)。Mg の場合 100 g の玄武岩により 1-10 g の Mg が海水から取られ，100 g のデイサイトでは 1-5 g が取られる。これらは海嶺における海水-玄武岩反応による出入りとほぼ等しいといえる。グリーンタフ活動 (25-2 Ma) による火山噴出量は全体で 17,000 km³ と見積られているが，前-中期中新世 (25-15 Ma) に大半の 15,000 km³ が噴出し，後期中新世-鮮新世の噴出量は，2,000 km³ と少ない (Sugimura *et al.*, 1963)。ここでは 25-15 Ma 間の火山岩噴出量を 15,000 km³ と仮定する。また，酸性岩と塩基性岩の量比を 6 : 4 とする。これらの火山岩による Mg 除去率を 2-3 g/100 g 火山岩とすると，平均の Mg 除去率は $(1 \pm 0.2) \times 10^{12}$ g/年となる。ところで，海水中の Mg 濃度を 1,294 ppm とす

ると、火成岩100 g に対して $(2-3) \times 100 / 0.1294$ $g = (1.55 \sim 2.31) \times 10^3 g$ の海水が反応をしたことになる。25-15 Ma までの平均の火山岩の噴出率が $4 \times 10^{13} g/\text{年}$ であるから、海水からすべて Mg が取られたとすると、海水の循環速度は $(1.55 \sim 2.31) \times 10^3 \times 4 \times 10^{13} / 10^2 = (7.7 \pm 1.5) \times 10^{14} g/\text{年}$ となる。したがって、平均海水／火山岩比(重量比)は $(7.7 \pm 1.5) \times 10^{14} / 4 \times 10^{13} = 16-23$ となる。これは現在の海嶺熱水系の推定値(2-20)と近い(Humphris and Thompson, 1977)。現在の全世界の海嶺での Mg 除去率は $2.4 \times 10^{13} g/\text{年}$ (Mottl, 1983) であるから、日本のグリーンタフ地域での Mg 除去率はこの3-5%にあたる。

グリーンタフ活動は日本列島付近だけでなく、第三紀の環太平洋地域において広範囲(ニュージーランド、フィリピン、台湾など)に生じた現象であるらしい。これらの地域でのグリーンタフ活動による火山噴出量を求めることはむずかしいが、その占める面積から考え、日本のグリーンタフ地域の火山岩量の20-30倍とすると、環太平洋地域での25-15 Ma 間の Mg 除去率は $(2.6 \pm 1) \times 10^{13} g/\text{年}$ となる。これは現在の海嶺軸部での除去率 $(2.4 \times 10^{13} g/\text{年})$ (Mottl, 1983) と大変に近い。Mg 以外の主要元素についても同様な方法によって海水からのアウトプットまたはインプットを推定することが可能である。中新世の海嶺での拡大速度は、現在の速度とあまり変わらないとされているので(0.7-1.3倍)(天野, 1986)、この時代の海嶺での Mg 除去率は、現在の海嶺軸での除去率と変わらないであろう。したがって中新世での環太平洋背弧海盆の熱水系と、海嶺での熱水系による Mg の寄与は河川の半分近く(～40%)に達することになる。しかしながら、残り60%のアウトプット量については説明がむずかしい。

表2には背弧海盆の熱水の化学組成が示してある。これより海嶺の熱水の化学組成とかなり異なる元素がみられることがわかる。例えば、背弧海盆の熱水中には As が多く濃集している。熱水中の As 濃度としてこの値をとると、グリーンタフにおける熱水循環により海水中に入る As 量とし

図2 黒鉱鉱石平均化学組成と花崗岩平均組成(梶原, 1983; 鹿園, 1988 a)

て推定することができる。このフラックスは河川フラックスと大体等しい(鹿園, 1993)。

次に、黒鉱鉱床の鉱石組成をもとにして、背弧海盆の熱水の地球化学的特徴を明らかにし、この熱水組成の海水組成に対する影響を見てみよう。図2は、黒鉱鉱石平均組成と花崗岩平均組成の関係を示す(梶原, 1983; 鹿園, 1988 a)。黒鉱鉱石には相対的に Hg, Tl, Pb, Zn, Cu, As, Sb, Bi, Se, In, Ag, Cd など硫化鉱物を作りやすい元素が濃集していることがわかる。また、黒鉱鉱石と海嶺の熱水性鉱床の鉱石組成を比較してみると、相対的に Cu, Pb, Si, Ag, As, Ba, Bi, Ga, Ge, Hg, Sb, Sr, Tl が黒鉱鉱床に濃集していることがわかる(表3)(鹿園, 1988 b)。すなわち、黒鉱鉱液には親銅元素、ソフト元素や揮発性元素が濃集しているといえよう。もっともこのことは簡単にはいえない。それは、鉱液から鉱物が沈澱し、鉱床を作る時に、元素分別が行なわれるからである。

以上のことから、As, Hg, Sb, Tl などの元素は背弧海盆の熱水からもたらされる量が比較的大きいと思われる。この他に、背弧海盆の熱水中には CO_2 が多く含まれている(例えば、沖縄海盆

表 3 黒鉱鉱床、海嶺熱水性鉱床に濃集した元素（鹿園, 1988b）

銅, 鉛, ケイ素, 銀, ヒ素, 金, バリウム, ビスマス, ガリウム, ゲルマニウム, 水銀, アンチモン, ストロ ンチウム, タリウム	↑ 黒鉱鉱床に濃集した元素
鉄, カドミウム, モリブデン, ニッケル, タングステン	
亜鉛, マンガン, コバルト, セレン, パラジウム, 白金, ロジウム	↓ 海嶺の熱水鉱床に濃集した元素

の熱水)。熱水中の CO_2 の分析例が少ないために、これについての定量的評価は今後の課題であるが、 CO_2 は温暖化に影響を与えるので、背弧海盆、島弧熱水系からの CO_2 フラックスに関する研究は特に重要である。

これらの元素や重金属元素は熱水から海洋へもたらされたとしても、鉱物（硫化物など）として海底面上または海底面下の近くに固定されるので、海洋からすぐ取り除かれると考えられる。しかし、その一部は海底風化によって再び海水中へ移動する。事実、海嶺においては熱水性鉱床ができて、これは短期間で風化するらしい。しかし背弧海盆や陸に近い海でできた鉱床の場合は、鉱床ができた後に堆積物がすぐに覆ってしまうので、鉱床が保存されることになる。陸の近くの背弧海盆では堆積速度がはやく、火山岩の上を堆積物がすぐ覆ってしまう。黒鉱鉱床地域ではこのような堆積物と火山岩類の互層となっている。このようなところでは、海水-岩石間相互作用に伴う海洋への熱・物質フラックスはあまり多くないであろう。また、海洋底の拡大速度、拡大期間も問題になる。すなわち背弧海盆の場合は、海嶺とは異なり長期間にわたる定常的な拡大は普通みられない。したがって、これに伴う熱水系の活動期間も比較的短い。

前に述べたように、海嶺での山腹部の影響が大きいたしたら、背弧海盆熱水系でもこの山腹部の影響を考慮しなければいけない。しかし、海嶺の玄武岩が堆積物で覆われてしまうと、海水-岩石相互作用をしなくなる（Anderson *et al.*, 1977）。この堆積物が覆った時には海底下で海水循環がおこり、海底からの熱水の噴出はおこらず、熱水が

表 4 第三紀中新世の海洋中の Mg バランス
Mg フラックス ($\times 10^{13}\text{g/年}$)

インプット:		
河 川 水		12.9
アウトプット:		
海 嶺		2.4-1.2
背 弧		2.6
堆 積		6.1
計		11.1-9.8

ら海水への熱・物質フラックスはなくなる。この循環は堆積物-火山岩の互層でもおこる。このような循環がおこることは沖繩背弧海盆に対していわれている（Genthon and Rabinowicz, 1990）。この熱水循環のパターンは、海嶺や背弧の拡大軸から離れるにつれしだいに変化し、堆積物がかなり覆ってしまうと熱水循環は停止する。このパターンの拡大軸部からの距離に対する変化様式は、海嶺と背弧海盆では堆積物の供給、拡大速度、広域応力場などの違いに応じて異なるであろう。一般的には、背弧海盆の方が早く海水（熱水）-岩石相互作用を停止するであろうが、これに関しては今のところよくはわかっていない。黒鉱鉱床の生成の場合は、Aborted rift といわれ（Cathles, 1983）、伸張の場から圧縮の場の転換期に黒鉱鉱床が生成されたという考えもある（堀越, 1975）。このようにいつまでも拡大しつづけたのではないであろうから、いわゆる背弧海盆の山腹部における海水（変質海水、熱水）-岩石相互作用の海水組成に対する寄与は海嶺の山腹部の寄与に比べれば小さいであろう。

図 3 海底における様々な海水-岩石相互作用

IV. まとめと今後の問題

本論で述べたことをまとめると以下ようになる。

(1) 海洋の主要化学組成を考える時、熱水系の影響が無視できない。例えば、Mg と SO_4^{2-} は海水から除去され、Ca, Si, K, Li は熱水から海水に流入する。

(2) 海嶺軸部での熱水系の影響および河川水の影響だけでは海洋組成を説明できないことは明らかである。例えば、Mg problem は海嶺軸や背弧海盆での熱水循環だけでは説明できない。この他の除去プロセスがあるはずである。その可能性として、ここでは海嶺および背弧海盆の熱水系の山腹部での影響を指摘した。表 4 には第三紀 (25–15 Ma) の海洋中の Mg バランスについてまとめている。これより海洋組成に対する背弧海盆、海嶺での熱水系の影響の大きいことがわかるであろう。

(3) 背弧海盆熱水系の海洋組成に対する影響の大きい元素として As, Sb, Bi などのソフト元素および S, Cl などの揮発性元素が考えられる。

(4) 海水-岩石反応の海水組成に対する問題は堆積物と海水間の化学平衡の研究から始まり (Sillen, 1967), 海底玄武岩の風化作用の研究 (Hart, 1973; Hart and Staudigel, 1982; Staudigel and Hart, 1983), 近年の海嶺の高温熱水の影響の研究 (Holland, 1978; Von Damm *et al.*, 1985) に移っていった。しかしながら、今までの研究をまとめると、これらの研究だけでは説明できないことがわかってきた。すなわち、今ま

で考慮されてきた 350°C – 400°C (高温熱水) および 0°C 付近という 2 つの温度領域における海水-岩石反応だけでなく、 0°C – 350°C 間の温度領域での海水-岩石反応が重要であり、これらの評価が欠かせないであろう。

図 3 は、海底付近での様々な海水-岩石相互作用を示す。①–⑨までの異なる海水-岩石相互作用がある。ここで取り上げたのは、①, ②, ③, ④, ⑤, ⑥, ⑦, ⑧である。従来取り扱われていたのは①および⑧である。まったく考えられていないのが⑨である。ここで強調したかったのは、海洋を今までは地球表層外的システムの一部、または地球深部内的システムの一部としてとらえてきたが、海洋は両システムの相互作用の上に成り立っているということである。そしてその相互作用にも場の違いに応じた様々な相互作用があるので、今後はそれらの 1 つ 1 つのプロセスとメカニズムの解明を行ない、海洋システムを“閉じられた系”として扱うのではなく、地球深部内的システム、および地球外的表層システムに対して開かれた海洋における様々な元素循環の解明が重要であろう。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり伊藤研究助成金の一部をあてさせていただいた。以上記して感謝の意を表したい。

文 献

- 天野一男 (1986): 大洪水時代. 平 朝彦・中村一明 編: 日本列島の形成. 岩波書店, 261–265.
Anderson, R. N., Langseth, M. G. and Sclater, J. G. (1977): The mechanism of heat transfer through the Indian Ocean. *J. Geophys. Res.*, 82, 3391–

- 3409.
- Bendel, V., Fouquet, Y., Auzende, J.-M., Lagabriele., Grimaud, D. and Urabe, T. (1993): The white lady hydrothermal field, north Fiji back-arc basin, southwest Pacific. *Econ. Geol.*, **88**, 2237-2249.
- Bender, M. L. (1983): Pore water chemistry of the Morends hydrothermal field. Galapagos Spreading Center; results from "Glomer Challenger" piston coring. *J. Geophys. Res.*, **88**, 1049-1056.
- Both, R., Crook, K., Taylor, B., Brogan, S., Chappell, B., Frankel, E., Liu, L., Sinton, J. and Tiffin, D. (1986): Hydrothermal chimney and associated fauna in the Manus back-arc basin, Papua New Guinea. *EOS*, **67**, 489-490.
- Cathles, L. M. (1983): Kuroko-type massive sulfide deposits of Japan: Products of an aborted island-arc rift. *Econ. Geol. Mon.*, **5**, 96-114.
- Craig, H., Horibe, Y., Farley, K. A., Welhan, J. A., Kim, K. R. and Hey, R. N. (1987): Hydrothermal vents in the Mariana Trough: Results of the first Alvin dives. *EOS*, **68**, p. 153.
- 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.
- Drever, J. I. (1974): The magnesium problem. Goldberg, E. D. ed.: *The sea Vol. 5*. Wiley-Interscience, New York, 337-357.
- Edmond, J. M., Measure, C., McDuff, R. E., Chan, L. H., Collier, R., Grant, B., Gordon, L. J. and Corliss, J. R. (1979): Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the Ocean: Galapagos data. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **46**, 1-18.
- Fouquet, Y., Stackelberg, U., von, Charlri, J. L., Donval, J. P., Foucher, J. P., Erzinger, J., Herzing, P., Muhe, R., Wiedicke, M., Soakai, S., Whitechurch, H. (1991): Hydrothermal activity in the Lau back-arc basin. Sulfides and water chemistry. *Geology*, **19**, 303-306.
- Garrels, R. M. and Mackenzie, F. T. (1971): *Evolution of sedimentary rock*. Norton, New York, 397p.
- Garrels, R. M. and Mackenzie, F. T. (1972): A quantitative model for the sedimentary rock cycle. *Mar. Chem.*, **1**, 27-41.
- Genthon, P. and Rabinowicz, M. (1990): Hydrothermal circulation in an anisotropic sedimentary basin; Application to the Okinawa back arc basin. *J. Geophys. Res.*, **95**, 19175-19184.
- Halbach, P., Nakamura, K., Wachsner, W., Lange, J., Sakai, H., Kaselitz, L., Hansen, R.-D., Yamano, M., Post, J., Franse, B., Seifert, R., Michaelis, W., Teichmann, F., Kinoshita, M., Marten, A., Ishibashi, J., Czerwinski, S. and Blum, N. (1989): Probable modern analogue of kuroko-type massive sulphide deposits in the Okinawa trough back-arc basin. *Nature*, **338**, 496-499.
- Hart, S. R. (1973): A model for chemical exchange in basalt-sea water system of oceanic layer II. *Can. J. Earth Sci.*, **10**, 799-816.
- Hart, S. R. and Staudigel, H. (1982) The control of alkalis and uranium in seawater by ocean crust alteration. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **58**, 202-212.
- Hess, J., Blender, M. and Schilling, J.-G. (1991): Assessing seawater/basalt exchange of strontium isotopes in hydrothermal processes on the flanks of mid-ocean ridges. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **103**, 133-142.
- Holland, H. D. (1978): *The chemistry of the atmosphere and oceans*. John Wiley & Sons. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 351p.
- 堀越 勲 (1975): 新生代造山運動と火山性鉱床のテクニックス. 火山, 第2集, **20**, 341-353.
- Humphris, S. E. and Thompson, G. (1977): Hydrothermal alteration of oceanic basalts by sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 107-125.
- Jenkins, W. J., Edmond, J. M. and Corliss, J. B. (1978): Excess ^3He and ^4He in Galapagos submarine waters. *Nature*, **272**, 156-158.
- 梶原良道 (1983): 黒鉱鉱床初生物質, PUMOS の地球化学的モデル. 鉱山地質 (特別号), **11**, 323-330.
- 勝井義雄・中村一明 (1979): 火山の分布. 横山 泉・荒牧重雄・中村一明編: 火山 (地球科学7). 岩波書店, 195-214.
- 日下部 実 (1990): 火山とグローバルな物質循環. 科学, **60**, 711-712.
- Langseth, M. G. and Anderson, R. N. (1979): Correction. *J. Geophys. Res.*, **84**, p. 1139.
- Lister, C. R. B. (1973): Hydrothermal convection at sea-floor spreading centers: Source of power or geophysical nightmare? *Geol. Soc. Am. Abstr. Program*, **5**, p. 74.
- Lister, C. R. B. (1980): Heat flow and hydrothermal circulation. *Rev. Earth Planet. Sci.*, **8**, 95-118.
- Maris, C. R. P. (1983): *Chemical evidence for advection of hydrothermal solutions in ridge flank sediments*. Ph. D. thesis, Univ. Rhode Island, 281p.
- Matsumoto, R., Minai, Y. and Iijima, A. (1985): Manganese content, cerium anomaly, and rate of sedimentation as aids in the characterization and classification of deep-sea sediments. In Nasu, N. et al. eds.: *Formation of active margins*. Ferra Scientific Publishing Company, Tokyo, 913-939.
- Mottl, M. J. (1983): Metabasalts, axial hot springs and the structure of hydrothermal systems at mid-ocean ridges. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **94**, 161-180.

- Mottl, M. J. and Wheat, C. G. (1994): Hydrothermal circulation through mid-ocean ridge flanks: Fluxes of heat and magnesium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2225-2237.
- Palmer, M. R. and Edmond, J. M. (1989): The strontium budget of the modern ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **92**, 11-26.
- 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.
- 鹿園直建 (1988a): 地の底のめぐみ. 裳華房. 182p.
- 鹿園直建 (1988b): 黒鉱鉱床と海嶺熱水性鉱床に濃集した元素種の違いとその原因. 海洋科学, **20**, 217-222.
- 鹿園直建 (1992): 背弧海盆熱水系と海洋組成. 資源地質, **42**, p. 13.
- 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. (1994): Hydrothermal alteration of green tuff belt, Japan: Implication for the influences of seawater/volcanic rocks interaction at a back arc basin on the seawater chemistry. *The Island Arc*, **3**, 59-65.
- Shikazono, N. and Matsumoto, R. (1989): Rare earth element geochemistry and evolution of submarine geothermal system accompanied by Kuroko sulfide-sulfate mineralization in Japan. *Proc. of the 6th International Symposium on Water-Rock Interactions*, p. 633.
- Sillen, L. G. (1967): The ocean as a chemical system. *Science*, **156**, 1189-1197.
- Sleep, N. H. and Wolery, T. J. (1978): Egress of hot water from mid-ocean ridge hydrothermal systems: Some thermal constraints. *J. Geophys. Res.*, **83**, 5913-5922.
- Sleep, N. H., Morton, J. and Gagnon, L. (1980): Thermal constraints on structure and processes at mid-ocean ridge axes. *EOS*, **61**, p. 992.
- 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., Boström, K., Laubier, L. and Smith, K. L. Jr. eds.: *Hydrothermal processes at seafloor spreading centers*. NATO Conf. Ser. IV; Mar. Sci., **12**, Plenum Press New York, N. Y., 53-69.
- Staudigel, H. and Hart, S. R. (1983): Alteration of basaltic glasses: Mechanism and significance for the oceanic crust-seawater budget. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 337-350.
- Sugimura, A., Matsuda, T., Chinzei, K. and Nakamura, K. (1963): Quantitative distribution of late Cenozoic volcanic materials in Japan. *Bull. Volc.*, **26**, 125-140.
- Von Damm, K. L., Edmond, J. M., Grant, B., Measure, C. I., Waldes, B. and Weiss, R. F. (1985): Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21°N, East Pacific Rise. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2197-2220.
- Wheat, C. G. and Mottl, M. J. (1994): Hydrothermal circulation, Juan de Fuca Ridge eastern flank: Factors controlling basement water composition. *J. Geophys. Res.*, **99**, 3067-3080.
- Wolery, T. J. (1978): *Some chemical aspects of hydrothermal processes at midoceanic ridges - A theoretical study. I. Basalt-seawater reaction and chemical cycling between the oceanic crust and the oceans. II. Calculation of chemical equilibrium between aqueous solutions and minerals*. Ph. D. thesis, Northwestern Univ., 262p.
- Wolery, T. J. (1979): Sea water-ocean crust hydrothermal chemistry: Some theoretical considerations. *EOS*, **60**, p. 863.
- Wolery, T. J. and Sleep, N. H. (1976): Hydrothermal circulation and geochemical flux at mid-ocean ridges. *J. Geol.*, **84**, 249-275.

(1994年7月22日受付, 1994年11月21日受理)