

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月30日現在

機関番号：82706

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22740333

研究課題名（和文） 実験で再現する太古代のアルカリ性熱水

研究課題名（英文） Experimental reconstruction of Archean alkaline hydrothermal fluid

研究代表者

渋谷 岳造（SHIBUYA TAKAZO）

独立行政法人海洋研究開発機構・システム地球ラボ・研究員

研究者番号：00512906

研究成果の概要（和文）：

太古代の深海高温熱水組成を復元するために、二酸化炭素濃度が高い条件で玄武岩と海水の高温高压反応実験を行った。その結果、高温高压状態での熱水の pH は 7 以上（高温高压下での中性は 5.5）となり、アルカリ性になることが明らかになった。またシリカを主成分とし、金属元素濃度は著しく低くなることが明らかになった。このことから太古代の深海高温熱水は、現在の酸性で金属に富むブラックスモーカーではなくクリアスモーカーであったと考えられる。

研究成果の概要（英文）：

High-temperature and -pressure experiments simulating reactions between basalt and seawater under CO₂-rich conditions were conducted to reconstruct compositions of high-temperature fluids in the Archean subseafloor hydrothermal system. As a result, it was revealed that the high-temperature reactions between basalt and CO₂-rich seawater generate silica-rich and metal-poor hydrothermal fluids with elevated pH_{in-situ} (>7). This suggests that Archean deep-sea high-temperature hydrothermal vent was not modern-type acidic black smoker but silica-dominant clear smoker.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：地質学、地球化学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地質学

キーワード：太古代、熱水、pH、アルカリ性、実験

1. 研究開始当初の背景

酸性で鉄に富んだ高温の熱水噴出孔「ブラックスモーカー」が 1977 年に東太平洋海膨で発見されて以来、深海熱水系は地球科学、生命科学の分野で注目を集めてきた（例えば

Corliss et al., 1979）。このような高温熱水 (> 350 °C) は、海洋地殻中に浸み込んだ海水と岩石との反応により形成され、熱水の主要元素組成は数種類の変質鉱物によりバッファされている (Seyfried et al., 1991)。しかし、熱水の組成を決定する変質鉱物組み合わせ

は海水組成に依存し、初期地球の海水組成が現在とは異なっていれば当時の熱水組成も異なるはずである。事実、地質記録に残されている太古代海洋地殻は著しく炭酸塩化しており、CO₂に富んだ海水と反応したことを示している (Kitajima et al., 2001; Terabayashi et al., 2003; Nakamura and Kato., 2004; Shibuya et al., 2007)。そこで研究代表者は、太古代海嶺玄武岩の炭酸塩鉱物を含む変質鉱物組合せとその鉱物組成に基づき、様々な温度条件の熱力学計算を行い熱水の組成を求めた (Shibuya et al., 2010)。その結果、熱水の高温状態での pH (pH_{in-situ}) はおよそ 9~10 程度になると予測された。これは現在の高温熱水 pH_{in-situ} が 4~6 であるのに対して著しく高い。このアルカリ性条件下では、熱水の主要成分は SiO₂ であり、鉄などの金属元素濃度が著しく低いことも予測された。これは、太古代の熱水チムニーが白いシリカからなり、透明の熱水を噴き出す「クリアスモーカー」であることを意味している。さらに、このアルカリ性の熱水が弱酸性の海水が混合することにより太古代の無機的チャートと縞状鉄鉱層が形成されることを明らかにした。この結果はこれまでの科学者の「深海の高温熱水は冥王代からずっとブラックスモーカーである」という固定概念を覆し、今後新たな研究の基礎を成すポテンシャルを秘めている。したがって、本研究課題ではこの仮説を検証するために太古代の熱水系を模擬し、CO₂に富んだ海水と岩石を高温高压下で反応させる実験を行った。

2. 研究の目的

太古代中央海嶺の高温熱水を再現するために、本研究では、高濃度の CO₂ を含む系において、(1) 海嶺玄武岩との反応により生成される熱水の pH_{in-situ} (2) 熱水の pH_{in-situ} をバフファするメカニズムを明らかにすることを目的とした。また、このような高 CO₂ 条件下で高温高压岩石熱水反応実験の例はないため、実験手法の確立自体も重要な目的としている。

3. 研究の方法

(1) 初期物質岩石合成

現在得られる天然の中央海嶺玄武岩はすでに変質していると予想されるため、本研究課題では実験の初期物質である玄武岩を試薬から合成した。試薬を理想的な中央海嶺玄武岩組成に調合し、白金ルツボにいれ、電気炉内で 1350 度に加熱した (図 1)。全溶解させるために、約 1 時間この温度を維持し、その後ゆっくり冷やすことで斜長石を晶出させた (ガラス+斜長石+かんらん石)。こ

の間、電気炉内に CO₂-H₂ 混合ガスを流し続け、酸素分圧を QFM バフファに調節した。合成された玄武岩を白金ルツボから取り出し、メノウ乳鉢で粉碎、メッシュを用いて粒径を 90μm 以下に揃えた。有機物の混染を防ぐためパウダーをアセトンで洗浄し、その後超純水で超音波洗浄した。80 °C のオーブンで乾燥させ、固相初期物質とした。



図 1. 酸素分圧制御型電気炉。試薬を白金ルツボにいれ QFM バフファの酸素分圧で全溶解させることで中央海嶺玄武岩を作成した。

(2) 実験概要

実験は海洋研究開発機構所有のバッチ式高温高压熱水実験装置 (図 2) を用いて行った。反応セルは純金製バッグを用い、サンプリングチューブがついたチタン製ヘッドで覆われている。また、サンプリングチューブ内は金で覆われており、バルブはチタン製である。これは、反応容器と溶液や岩石試料が反応するのを防ぐためである。これらの装置部品は実験開始前に 450 °C で 4 時間加熱し有機物を除去した。

初期物質は合成中央海嶺玄武岩、人工海水 (NaCl + CO₂ + H₂O、pH_{25°C} は約 6 に調整) とし、実験温度は 250- 350 °C、圧力は 500 気圧 (海水面からの深さ 5000m に相当) とした。また、水 : 岩石の重量比は約 5 : 1 とした。CO₂ 濃度は 400 mmol/kg (現在の海水は 2.3 mmol/kg である) とし実験を行った。岩石・熱水反応実験において、系が平衡に達するまでに通常 3 ヶ月以上要する。したがって、平衡に達するまで、定期的に溶液試料をバ

ルブより採取し化学分析を行い、溶液の組成変化を追った。ガス分析、pH 分析はサンプリング直後に行った。この溶液組成変化から岩石の変質過程を明らかにし、最終的には、溶液組成が変化しなくなった時点で平衡に達したとし、実験を終了した。ガス分析はSHIMAZU社製のガスクロマトグラフ、溶液の主要元素についてはSII社のICP-AES、陰イオンについてはダイオネクス社のイオンクロマトグラフを用いて分析を行った。

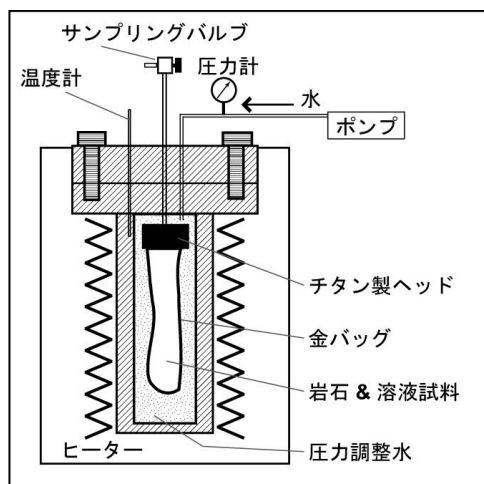


図 2. 装置概略図。ポンプから水をオートクレーブ内に送り込むことで圧力を調節する。金は延性に優れるため圧力調整水に圧力を加えることで金バッグ内部の圧力を保つ。

4. 研究成果

(1) 実験手法の確立

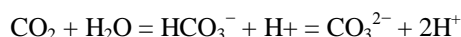
① 高温高压状態の CO₂ 濃度測定

高濃度の CO₂ を含む溶液はサンプリング時のバルブ操作に伴う減圧により相分離してしまうので、分離した気相と液相をすべて回収できるようにサンプリング法を改良した。まず、バルブにはシリンジニードル付のテフロンチューブを装着し、サンプリング開始前にバルブと反応セル間のチューブにある約 1cc の溶液試料を捨てる。これはこの部分の温度勾配が高く内部の溶液組成を反映していない可能性が高いからである。その後、ニードルをアルゴンパージされたバイアル瓶に差し込み、溶液と相分離したガスを採取する。これにより、大気の混染を防ぎ、内部溶液試料の CO₂ 濃度の定量が可能になった。これにより高濃度の CO₂ を含む系での実験を行うために溶液のサンプリング方法、及び分析方法が確立した。

② 高温高压状態の pH 推定

1 気圧に減圧したため相分離した溶液の

pH は分離する前の pH とは異なるため、高温高压状態での pH_{in-situ} を推定する方法を確立した。相分離が起きると炭酸溶解の反応；



の平衡が左に移動するために溶液の pH は高くなる。上述のサンプリング法により、高温高压状態での CO₂ 濃度は測定できるようになったので、相分離後の CO₂ 濃度と pH を測定し、脱 CO₂ 反応を熱力学計算で戻すことにより高温高压状態の pH_{in-situ} を推定した。これにより、さまざまな溶存ガス、金属元素の高温高压状態での化学形態を明らかにすることができるようになった。

(2) 太古代の熱水組成復元

① 太古代の熱水の pH

熱水の pH の温度依存性を明らかにするために 250 °C 及び 350 °C (いずれも初期 CO₂ 濃度 400 mmol/kg、500 bar) においてそれぞれ約 3 ヶ月間の実験を行った。実験中、サンプリングした溶液の化学分析を行った結果、250 °C の実験では約 3 ヶ月後に CO₂ 濃度が 1.6 mmol/kg となり系の中のほぼすべての CO₂ が岩石に吸収された。一方、350 °C の実験では約 1 ヶ月後には 150 mmol/kg 程度でほぼ一定になり、それ以降はあまり変化しなかった。このことから、低温ほど玄武岩には CO₂ を吸収するキャパシティがあることが明らかになった。これは炭酸塩鉱物が高温ほど不安定であることを示している。

実験開始から 3 ヶ月後の熱水の pH_{in-situ} は 250 °C の実験では 7.1、350 °C では 7.5 となった。250 ~ 350 °C でのニュートラル pH_{in-situ} は 5.5 であるので、この実験結果により、CO₂ 濃度が高い条件で熱水の pH がアルカリ性になることを実験的に証明することができた。また、高温であるほど pH_{in-situ} が高くなることが明らかになった。現在の高温熱水の pH_{in-situ} が中性から酸性であることを考えると、今回の実験結果は、太古代の深海底高温熱水の pH が高かったことを示している。

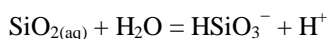
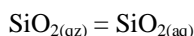
② 太古代の熱水組成

主要元素分析の結果、SiO₂ 濃度については現世の高温熱水とほぼ同じ 20 ~ 30 mmol/kg であった。一方、現在の熱水に富む金属元素の濃度は著しく低いことが明らかになった。特に現在の高温熱水ブラックスモーカーを特徴付ける Fe 濃度については数 μmol/kg 以下であり、これは現在の 100 ~ 1000 分の 1 程度である。以上のことから、CO₂ に富む条件で玄武岩と海水が反応すると、主要成分がシリカでその他の金属元素に乏しい熱水が生成されることが明らかになっ

た。これにより、研究代表者らによって提唱された「太古代アルカリ性熱水」仮説を実験的に証明することができた。

(3) アルカリ性熱水発生メカニズム

一方で、研究代表者これまでにを行った熱力学計算によると、350 °C では $\text{pH}_{\text{in-situ}}$ は 9~10 程度になると予想されていたが、今回の結果はそれよりも約 2 ユニットほど pH が低かった。これは、予想以上に玄武岩が CO_2 を吸収したこと、また、以前の熱力学計算では考慮していなかった石英の沈殿溶解反応；



が pH バッファに強く関与したことが考えられる。高 CO_2 条件では方解石が玄武岩中に形成され、熱水の $\text{pH}_{\text{in-situ}}$ を高く保つ機能を持っているが、一方で $\text{pH}_{\text{in-situ}}$ が高くなれば石英は溶解し $\text{pH}_{\text{in-situ}}$ を下げる働きをする。このように、高 CO_2 条件での玄武岩-海水の高温高压反応では pH は石英と方解石のバッファでコントロールされていると考えられる。

(4) まとめと今後の展望

本研究課題により、研究代表者が提唱した「海水中の CO_2 濃度が高かった太古代では、熱水は金属に乏しいアルカリ性のクリアスモーカーだった」とする仮説を実験的に証明することができた。さらに、仮説段階では定量性に欠けていた金属元素濃度について定量的な制約を与えることができた。今後、この定量値にに基づき太古代海洋の元素循環を議論することが可能になった。また、本研究により、高 CO_2 条件下での高温高压岩石熱水反応実験が可能になった。これにより、今後、高 CO_2 条件下で様々な初期物質を用いた実験を行うことが可能である。今後さまざまな初期条件で実験を行うことにより、地球史を通じた熱水組成進化、さらには海水組成進化を議論できるようになると考えられる。一方で、この実験技術は現在温暖化対策として盛んに行われている二酸化炭素回収貯蔵研究にも応用可能である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Nakamura, K., Watanabe, H., Miyazaki, J., Takai, K., Kawagucci, S., Noguchi, T., Nemoto, S., Watsuji, T.-o., Matsuzaki, T., Shibuya, T., Okamura, K., Mochizuki, M., Orihashi, Y., Ura, T., Asada, A., Marie, D., Koonjul, M., Singh, M., Beedessee, G., Bhikajee, M. and Tamaki, K. (2012) Discovery of New Hydrothermal Activity and Chemosynthetic Fauna on the Central Indian Ridge at 18°–20°S. *PloS One*, 7(3): e32965, doi:10.1371/journal.pone.0032965. (査読有)
- ② 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 CO_2 flux from ocean to oceanic crust in the Archean. *Earth and Planetary Science Letters*, 321-322: 64-73, doi:10.1016/j.epsl.2011.12.034. (査読有)
- ③ Iizuka, T., McCulloch, M.T., Komiya, T., Shibuya, T., Ohta, K., Ozawa, H., Sugimura, E. and Collerson, K.D. (2010) Monazite geochronology and geochemistry of meta-sediments in the Narryer Gneiss Complex, Western Australia: constraints on the tectonothermal history and provenance. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160: 803-823, doi:10.1007/s00410-010-0508-0. (査読有)
- ④ Nishizawa, M., Yamamoto, H., Ueno, Y., Tsuruoka, S., Shibuya, T., Sawaki, Y., Yamamoto, S., Kon, Y., Kitajima, K., Komiya, T., Maruyama, S. and Hirata, T. (2010) Grain-scale iron isotopic distribution of pyrite from Precambrian shallow marine carbonate revealed by a femtosecond laser ablation multicollector ICP-MS technique: Possible proxy for the redox state of ancient seawater *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 2760-2778, doi:10.1016/j.gca.2010.02.014. (査読有)
- ⑤ Sawaki, Y., Kawai, T., Shibuya, T., Tahata, M., Omori, S., Komiya, T., Yoshida, N., Hirata, T., Ohno, T., Windley, B.F. and Maruyama, S. (2010) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ chemostratigraphy of Neoproterozoic Dalradian carbonates

below the Port Askaig Glaciogenic Formation, Scotland. *Precambrian Research*, 179: 150-164, doi:10.1016/j.precamres.2010.02.021. (査読有)

- ⑥ Sawaki, Y., Shibuya, T., Kawai, T., Komiya, T., Omori, S., Iizuka, T., Hirata, T., Windley, B.F. and Maruyama, S. (2010) Imbricated ocean-plate stratigraphy and U-Pb zircon ages from tuff beds in cherts in the Ballantrae Complex, SW Scotland. *Geological Society of America Bulletin*, 122: 454-464, doi:10.1130/B26329.1. (査読有)
- ⑦ Shibuya, T., Aoki, K., Komiya, T. and Maruyama, S. (2010) Stratigraphy-related, low-pressure metamorphism in the Hardey Syncline, Hamersley Province, Western Australia. *Gondwana Research*, 18: 213-221, doi:10.1016/j.gr.2010.01.002. (査読有)
- ⑧ 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(3): 230-238, doi:10.1016/j.precamres.2010.08.011. (査読有)

[学会発表] (計 5 件)

- ① 渋谷岳造、小宮剛、高井研、丸山茂徳、初期地球の大気海洋 CO₂濃度変動、2011 年度日本地球化学会年会、2011 年 9 月 14 日、北海道大学札幌キャンパス
- ② 渋谷岳造、小宮剛、高井研、丸山茂徳、地球史を通じた大気海洋 CO₂濃度変化、日本地質学会第 118 年学術大会、2011 年 9 月 11 日、茨城大学水戸キャンパス
- ③ Shibuya, T., Komiya, T., Nakamura, K., Takai, K. and Maruyama, S. Alkaline hydrothermal fluids in the early Archean ocean. 5th International Archean Symposium, September, 8, 2010, Perth, Australia.
- ④ Shibuya, T., Komiya, T., Nakamura, K., Takai, K. and Maruyama, S. Highly alkaline, high-temperature hydrothermal fluid generated by Archean CO₂-rich seawater. Goldschmidt Conference 2010, June 17, 2010, Knoxville, USA.
- ⑤ 渋谷岳造、上野雄一郎、小宮剛、吉田尚弘、丸山茂徳、高井研、熱水性石英中の流体包有物から読み取る初期地球の海

水中 CO₂濃度、日本地球惑星科学連合 2010 年大会、2010 年 5 月 25 日、幕張メッセ国際会議場

[その他]

- ① しんぶん赤旗 2010/6/28『地球の酸素いつから 豪州の砂漠岩石の研究から新説』
- ② NHK 出版「深海で生命の起源を探る」写真提供
- ③ BS プレミアム コズミックフロント「地球外生命を探せ〜ついに発見!? 生命の星〜」撮影協力
- ④ 産経新聞 2010/3/6「地球生命の起源に迫る」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渋谷 岳造 (SHIBUYA TAKAZO)

独立行政法人海洋研究開発機構・システム

地球ラボ・研究員

研究者番号：00512906