

パプアニューギニア・マヌス海盆の熱水中の微量元素

下島 公紀*¹ 蒲生 俊敬*² 岡村 慶*² 石橋純一郎*³

日仏共同 new STARMER 計画の一環として、1995年に「しんかい6500」、1996年に「しんかい2000」による潜航調査 (ManusFlux 航海) がそれぞれ実施された。これらの調査で、マヌス海盆の PACMANUS, DESMOS, VIENNA WOODS の3つの熱水活動域から熱水試料を採取し、熱水試料中の全量 (溶存態+懸濁態) の微量元素 (Al, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Pb) 濃度を測定した。

マヌス海盆の3カ所の熱水活動域で採取された熱水は、それぞれ異なった化学的性質を示した。その中でも DESMOS の熱水は極めて低い pH (2.1) とアルカリ度、非常に高い硫化水素濃度と硫酸イオン濃度を示した。微量元素では、DESMOS の熱水中のアルミニウムの濃度は他の地域に比べて高く、逆にマンガンと鉄の濃度は低い。特に鉄の濃度は低く、通常海水の濃度レベルに近い。また、銅、亜鉛、カドミウム、鉛も鉄と同様の挙動を示した。このようなアルミニウムを除く微量元素の低濃度は、熱水が噴出孔から放出される前に硫化物として沈殿・除去されたものと考えられる。一方、DESMOS 熱水における高アルミニウム濃度の原因は、水溶性の硫酸アルミニウムの生成とその拡散によるものであり、熱水中の低 pH はむしろアルミニウムの水酸化物の生成を制限する役割をしていると推察される。

キーワード：マヌス海盆，海底熱水活動，微量元素，熱水化学，化学フラックス

Trace Elements at the Manus Basin, Papua New Guinea

Kiminori SHITASHIMA*⁴ Toshitaka GAMO*⁵ Kei OKAMURA*⁵
Jun-ichiro ISHIBASHI*⁶

Hydrothermal fluid samples were collected from three hydrothermal active sites (VIENNA WOODS, PACMANUS and DESMOS Site) in the Manus Basin during the New STARMER ManusFlux Cruises in 1995 and 1996. Total (dissolved plus particulate) concentration of trace elements (Al, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Pb) were determined using graphite furnace atomic absorption spectrophotometry without preconcentration. The fluid characteristics taken from the three sites are completely different. The DESMOS fluids show the unique chemical characteristics of extremely low pH (2.1) and high H₂S concentration (9.7 mM). In addition, they

* 1 (財)電力中央研究所

* 2 東京大学海洋研究所

* 3 東京大学理学部

* 4 Central Research Institute of Electric Power Industry

* 5 Ocean Research Institute, University of Tokyo

* 6 Faculty of Science, University of Tokyo

have higher concentrations of Al and lower concentrations of other trace elements than those of the other two sites. In particular, the concentrations of Fe, Cu and Zn are extremely low. It is suggested that the reaction between trace elements and H_2S is a dominant pathway in the DESMOS fluid. If this is the case, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb have been chiefly scavenged from the hydrothermal fluid as sulphide before discharged from the hydrothermal vent. On the other hand, Al are released in high concentration from the hydrothermal vent without being scavenged from the hydrothermal fluid because aluminum sulphate ($(Al_2(SO_4)_3$; water-soluble) is formed in the DESMOS fluid and diffused to the ambient sea water. In other words, the reason for the high Al concentration in the DESMOS fluid is that the formation of aluminum sulphate is predominant because the low pH limits the formation of the insoluble aluminum hydroxide.

Key word : Manus Basin, Hydrothermal systems, Trace elements, Hydrothermal chemistry, Geochemical flux

1. はじめに

活動的な大洋底において熱水噴出孔が次々と発見されるにつれ、海底熱水活動が地球規模の物質循環に大きな役割を果たしていると考えられるようになった。海底熱水活動では熱水循環の過程において、高温の玄武岩との反応によって熱水中の微量元素濃度が非常に高くなることが知られており、活動的な海底から大量の微量元素が深層海水中に放出されていると考えられる。このような海底熱水活動は、活動的な地殻拡大軸周辺だけでなく、大陸プレートの沈み込みの背弧側、すなわち背弧海盆において確認されて以来、その熱水の化学組成や化学的性質の研究は大きく進展した。

マヌス海盆は西太平洋の背弧海盆のひとつであり、背弧海盆としては最も早い海底拡大が起こっているセグメントを含んでおり、まだ海底拡大に至らない段階にあると考えられている (Martinez and Taylor, 1996)。このようなマヌス海盆において、1990年に東大海洋研究所の白鳳丸による KH90-3 航海が行われた。この航海では DESMOS 海穴 (あるいはカルデラ) と命名された熱水活動域で、メタン、マンガン、アルミニウム、及び pH の濃度異常を示すプルームが検出された (Gamo et al., 1993)。この濃度異常のうちアルミニウム (溶存態) では最高で約 1,500 nM/L にまで達しており、これは通常海水の 150 倍以上という高濃度である。南部東太平洋中央海膨上で検出された熱水プルーム中のアルミニウムの濃度異常は最高でも 18 nM/L で、通常海水の 3 倍程度である (Shitashima et al., 1995)。これから見ても DESMOS 海穴でのアルミニウムの濃度異常がいかに大きいかが分かる。Gamo et al. (1993) は KH90-3 航海

で濃度異常を検出したプルームの希釈率 (約 10,000 倍希釈) から、このプルームのアルミニウムのエンドメンバーは 10 mM であると見積もった。また、このプルームがメガプルームやイベントプルームなどの偶発的な海底噴火によって引き起こされた可能性も示唆した (Gamo et al., 1996)。Resing et al. (1992) は溶岩と海水の接触によってアルミニウムが高濃度に海水中に濃縮されることを報告しており、1990年の DESMOS で検出されたプルーム水は、海底下において溶岩と接触した海水が起源であることを指摘している (Resing and Sansone, 1996)。しかし、DESMOS の熱水噴出孔から熱水試料が直接採取されていないこともあり、この高アルミニウムの原因は明らかにはなっていない。

1995年「しんかい6500」と1996年「しんかい2000」に、日仏共同 new STERMER 計画の一環として潜航調査 (ManusFlux 航海) が実施された。これらの調査で、マヌス海盆の PACMANUS, DESMOS, VIENNA WOODS の 3 つの熱水活動域から熱水試料が採取された。我々は、この熱水中の微量元素濃度を測定し、マヌス海盆の熱水噴出孔から放出される微量元素の挙動を明らかにするとともに、DESMOS の熱水プルームにおける高アルミニウムの原因について検討した。

2. 熱水試料の採取と微量元素濃度の測定

図1にマヌス海盆において試料を採取した3カ所の熱水活動地域を示す。熱水試料は、潜水調査船に取り付けた東大海洋研式のポンプ式熱水採水器 (Sakai et al., 1990) によって採取した。主要陽イオン及び陰イオン等はイオンクロマトグラフィーによって、pH、アルカ

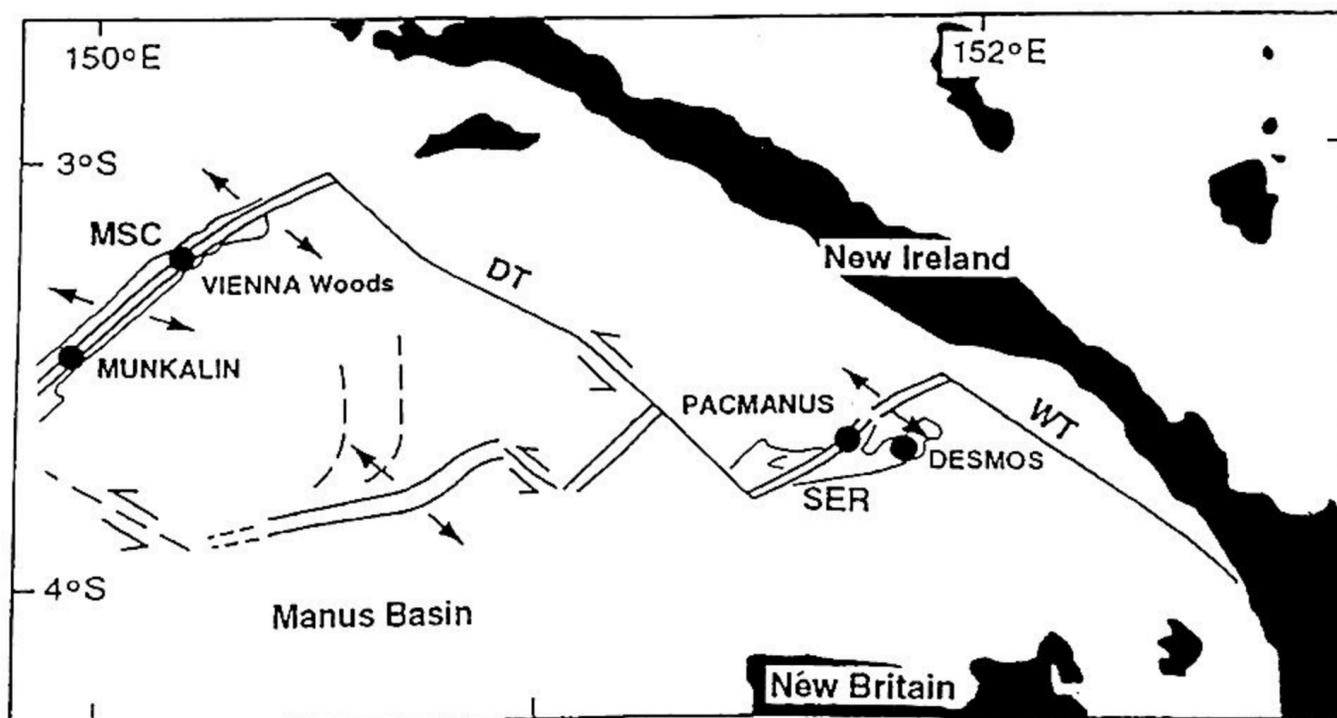


図1 マヌス海盆における調査海域

Fig. 1 Geodynamic sketch of the Manus Basin as well as locations of PACMANUS, DESMOS and VIENNA WOODS hydrothermal sites.

り度，硫化水素は電位差滴定法によって，それぞれ船上で測定した (Gamo et al., 1997)。全炭酸分析用の試料はガラスバイアル瓶に分取した後，塩化第二水銀の飽和溶液を試料量の1%加えて冷暗所に保存した。全炭酸は陸上でクーロメトリーによって分析した (Shitashima et al., 1996; 下島ほか, 1996)。微量元素分析用の試料は，未処理のまま125 mL容の酸洗浄したナルゲン製高密度ポリエチレン瓶に分取し，保存した。微量元素は，その全量（溶存態と硝酸に可溶性懸濁態（硫化物や水酸化物）の合計）を測定するため，陸上のクリーンルームにおいて試料に超純硝酸を添加して，酸性状態下（pH 1）で約1カ月間保存した。微量元素（アルミニウム，マンガ，鉄，ニッケル，コバルト，銅，亜鉛，カドミウム，鉛）の測定は，試料を超純水で1/2に希釈した溶液を原子吸光分析装置（Perkin-Elmer 4100ZL）の炭素炉に直接注入する方法で行った。この直接注入法の場合，測定時に発生するマトリックス干渉が重大な問題となり，測定値の過大評価につながる。この影響を避けるため，原子吸光分析装置による測定では平行磁場型交流ゼーマン方式によるバックグラウンドの補正を行い，検量線は標準添加法によった（下島ほか, 1997）。また，1990年に実施されたKH90-3航海ではアルミニウムはルモガリオン法 (Hydes and Liss, 1976) によって測定した。この方法では溶存態のアルミニウムのみが測定される。

3. 結果及び考察

マヌス海盆の3つの熱水活動域で採取された熱水は非常に特異的な化学的性質を示すことが報告されている (Gamo et al., 1996)。VIENNA WOODS（温度100°C以上）の熱水はpH 4~4.5で，その化学的性質は中央海嶺系の熱水と類似している。PACMANUS（ブラックスモーカー；温度268°C）の熱水はVIENNA WOODSの熱水に比べてpHは低く（4~2.5），他の化学成分（全炭酸や微量元素）の濃度が高い。これはVIENNA WOODSの海底岩石が玄武岩質であるのに対し，PACMANUSのそれは石英安山岩質であるためで，このような化学的性質の違いは海底岩石の種類の違いによるものと考えられる。DESMOSの熱水（ホワイトスモーカー；温度88°C）は他の2つの活動域に比べて，その化学的性質は著しく異なっており，pH（2.1）とアルカリ度（-9.2 mM）は著しく低く，逆に硫化水素濃度（8.9 mM）と硫酸イオン濃度（32.8 mM）は非常に高い。さらに，DESMOSの熱水噴出孔周辺には自然硫黄が沈積しており，マグマの影響を強く受けていると考えられる。図2に，マヌス海盆のそれぞれ異なる3つの熱水活動域から採取された熱水中のマグネシウムに対するpH，全炭酸，硫化水素のプロットを示す。

図3はそれぞれの微量元素濃度をマグネシウム濃度に対してプロットしたものである。このプロットではそれぞれの地点で異なった傾きを示したが，ここで非常に興味深いのはDESMOSの熱水中のアルミニウムの挙動である。DESMOSの熱水中のアルミニウムの濃度はマ

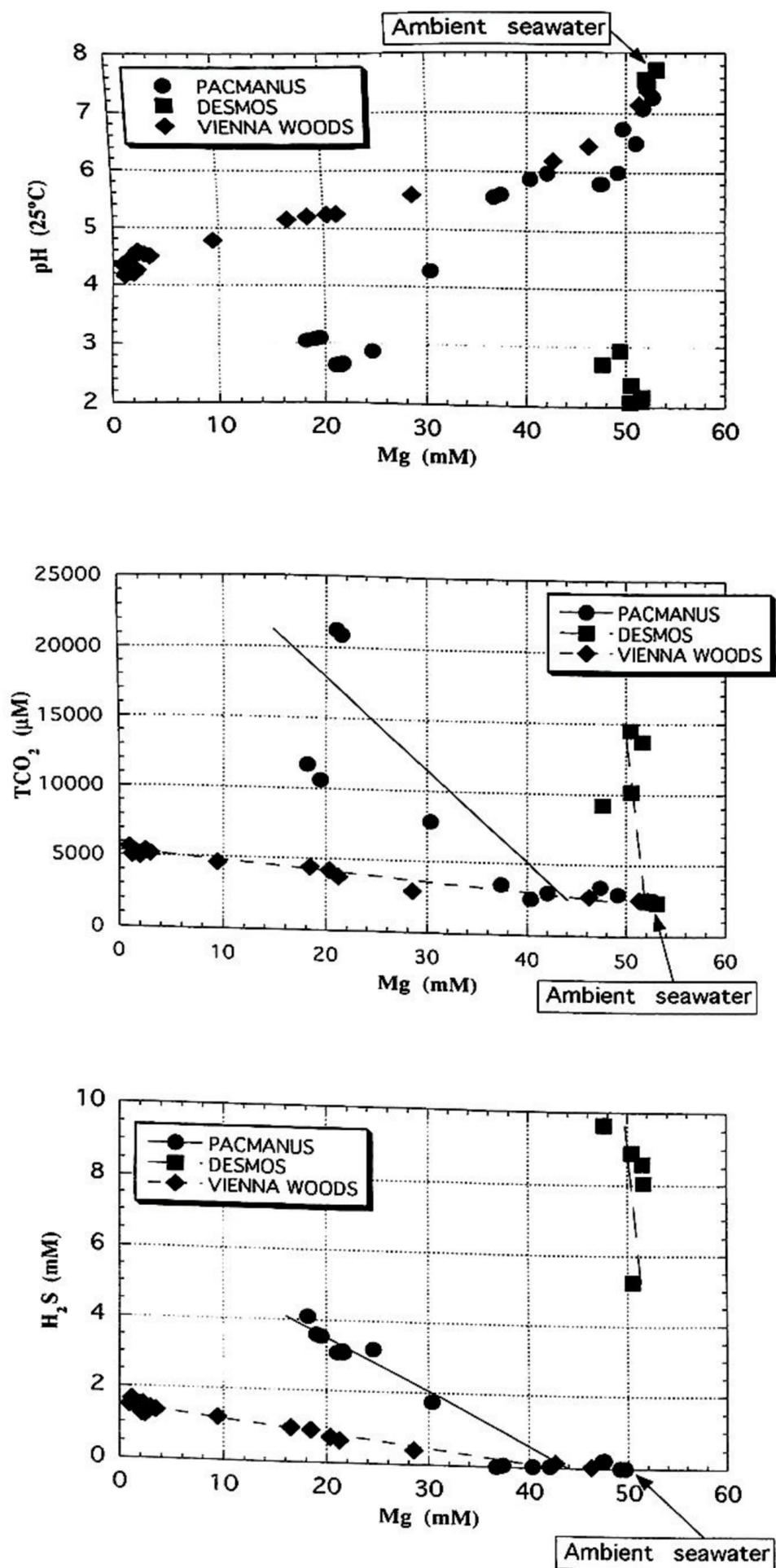


図2 マヌス海盆の各熱水域から採取した熱水試料のMgに対するpH、全炭酸、硫化水素のプロット
 Fig. 2 Mg vs. pH, total carbonate and H₂S relationships for the hydrothermal fluid samples taken from three hydrothermal sites in the Manus Basin.

マヌス海盆の他の地域に比べて高く、逆にマンガンと鉄の濃度は低い。特に鉄の濃度は低く、通常海水の濃度レベルに近い。また、銅、亜鉛、カドミウム、鉛も鉄と同様の挙動を示した。また、南部東太平洋中央海盆の熱水中の微量元素濃度と比較するとアルミニウムは2~3倍高

濃度であったが、鉄で1/2倍、マンガンで1/5倍、亜鉛で1/3倍、ニッケルで1/1000倍程度の低い濃度であった (Shitashima et al., 1995)。

前述したように DESMOS の熱水はマグマの影響を強く受けており、低 pH、高硫化水素濃度、高硫酸イオン濃度という化学的性質を持っている。一般に、低い pH は微量元素の溶解度を増加させるため、溶液中の微量元素濃度は高くなるはずであり、アルミニウムの溶解度についても低 pH の溶液中 (pH 1~2) では急激に増加することが報告されている (Bourcier et al., 1993)。Gamo et al. (1996) は DESMOS 熱水中の高マグネシウム濃度 (50.4 mM) は、低 pH に起因する鉱物からの溶出であることを示唆した。しかし、DESMOS で採取された熱水試料については、アルミニウムを除く微量元素ではその濃度は低い。これは、DESMOS の熱水中に含まれる高濃度の硫化水素と微量元素との反応がより卓越しているためと考えられる。すなわち、微量元素の中でも銅、カドミウム、鉛は非常に硫化物を形成しやすい元素であり、鉄、コバルト、亜鉛は硫化物や水酸化物を形成しやすい元素である。このため鉄、コバルト、銅、亜鉛、カドミウム、鉛等の微量元素は、熱水噴出孔から放出される前にそのほとんどが硫化物として沈殿・除去されていると考えられる。マンガンは他の微量元素に比べると硫化物として沈積しにくいいため、鉄等の微量元素ほど低濃度にはならない。一般に、噴出後の熱水中に微量元素が十分に存在していれば、硫化物を析出してブラック smoker を形成するはずであるが、DESMOS の熱水は硫化水素を多量に含んでいるにもかかわらず、ホワイト smoker であったことから、DESMOS 熱水における噴出以前の微量元素の沈殿・除去が裏付けられる。

さて、以下では、今回の潜行調査で得られたマヌス海盆の DESMOS 熱水中の微量元素の分析結果から、DESMOS における熱水あるいは熱水プルーム中の高アルミニウム濃度の原因について検討してみる。DESMOS 熱水のように硫化水素を高濃度に含む溶液中では、アルミニウムも他の微量元素と同様に硫化物 (Al₂S₃) を形成すると考えられる。しかし、水中においてはアルミニウムの硫化物は、加水分解されて水酸化アルミニウム (Al(OH)₃) と硫化水素となることが知られている。通常の熱水系では、この水酸化アルミニウムはやがて熱水プルームの拡散に伴い、アモルファスな水酸化アルミニウム ([Al(OH)₃]_n) やアルミノシリケートなどのコロイド状懸濁粒子として周辺の海域に運ばれると考えられる (下島, 1996)。しかし、このコロイド

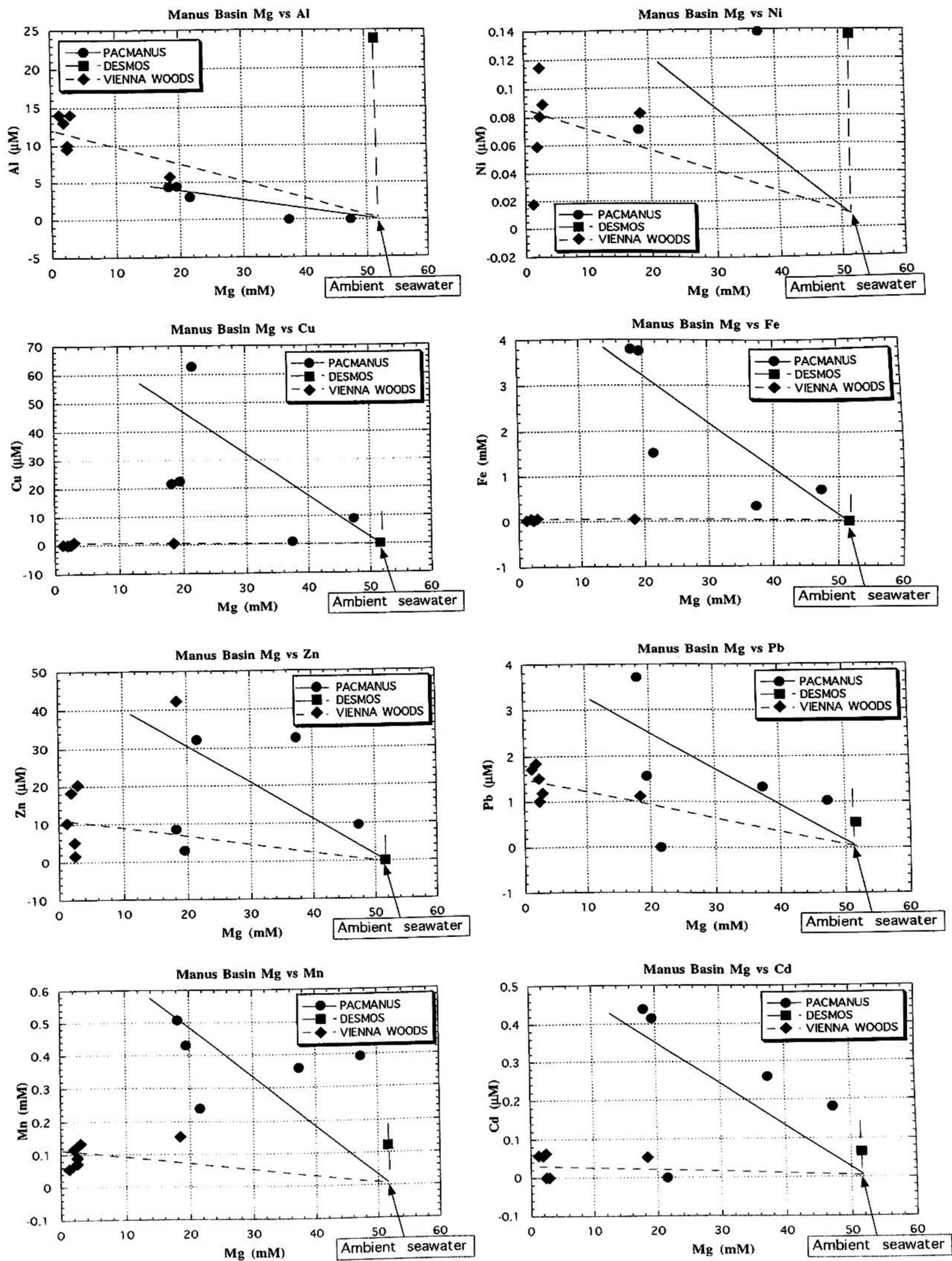


図3 マヌス海盆の各熱水域から採取した熱水試料のMgに対する微量元素 (Al, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, Cd) のプロット
 Fig. 3 Relationships between Mg and Al, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn and Cd for hydrothermal fluids collected at PACMANUS, DESMOS and VIENNA WOODS hydrothermal sites during the cruise.

状態濁粒子はルモガリオン法では検出されないので、1990年にDESMOSで観測された熱水プルーム中の溶解態アルミニウムの濃度異常 (Gamo et al., 1993) は、何か別のメカニズムによって供給されたものであろう。DESMOS熱水は著しく低いpHを示しており、このpH条件下では加水分解が進行せず、水酸化アルミニウムのコロイド状沈殿を生成できないと考えられる。さらに、熱水中に高濃度に存在する硫酸との反応によって硫酸アルミニウムが生成されることが考えられる。硫酸アルミニウムは水溶性であるため、熱水中でも沈殿・除去されることなく放出される。すなわちDESMOSにおいては、溶岩からのアルミニウムの抽出→硫化アルミニウム→水酸化アルミニウム→硫酸アルミニウムの生成及び、水酸化アルミニウムの生成の制限、という一連の反応が存在しており、これがDESMOSの熱水中や熱水プルーム中にアルミニウムを高濃度に存在させる理由であると考えられる。換言すれば、DESMOS熱水における高アルミニウム濃度の原因は、水溶性の硫酸アルミニウムの生成と周辺海域への拡散によるものであり、熱水中の低pHはむしろアルミニウムの水酸化物の生成を制限する役割をしていると推察される。

4. おわりに

マヌス海盆の3カ所の熱水活動域から採取された熱水について、微量元素の測定を行った。マヌス海盆の中でもDESMOSはマグマの影響を強く受けた強酸性の熱水が噴出しており、その熱水中の微量元素の挙動、特にアルミニウムの挙動は非常に特異なものであった。しかし、この熱水及びプルーム中の高アルミニウムの原因について明確な回答が得られたとは言いがたい。今後の日仏共同new STERMER計画で再びマヌス海盆を訪れ、長期観測を含めた総合的な観測が実施されることが切望される。また、熱水噴出孔から放出された微量元素が、熱水プルームとして拡散して行く過程で起こる微量元素の変質の過程を把握するためにも、熱水と熱水プルームの採取を同時に(同一の航海で)行うことが必要である。

謝 辞

潜航調査に際しては、「しんかい6500」「しんかい2000」潜航チームの皆さま及び「よこすか」「なつしま」の乗組員の皆さまには多大なご協力を頂きました。また、試料の採取に際しては、ManusFlux航海の乗船研究員の皆さまのご協力は不可欠なものでした。おかげさまで有意義な試料を採取できました。記して深く感謝い

たします。

引用文献

- Bourcier W. L., K. G. Knauss and K. J. Jackson (1993) : Aluminum hydrolysis constants to 250°C from boehmite solubility measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 747-762.
- Gamo, T., H. Sakai, J. Ishibashi, E. Nakayama, K. Isshiki, H. Matsumoto, K. Shitashima, K. Takeuchi and S. Ohota (1993) : Hydrothermal Plumes in the Eastern Manus Basin, Bismarck Sea: CH₄, Mn, Al and pH Anomalies. *Deep-Sea Res. I*, 40, 2335-2349.
- Gamo, T., J. Ishibashi, K. Shitashima (1996) : Unique hydrothermal fluid the DESMOS caldera, Manus Basin: reply to comments by J. A. Resing and F. J. Sansone. *Deep-Sea Res. I*, 43, 1873-1875.
- Gamo, T., K. Okamura, J-L. Charlou, T. Urabe, J-M. Auzende, J. Ishibashi, K. Shitashima, H. Chiba and Shipboard Scientific Party of the ManusFlux Cruise (1997) : Acidic and Sulfate-rich hydrothermal fluids from the Manus back-arc basin, Papua New Guinea. *Geology*, 25, (2), 139-142.
- Hydes, D. J. and P. S. Liss (1997) : Fluorimetric method for the determination of low concentrations of dissolved aluminium in natural waters. *Analyst*, 101, 922-931.
- Martinez, F. and B. Taylor (1996) : Fast backarc spreading, rifting and microplate rotation between transform faults in the Manus Basin, Bismarck Sea. *Mar. Geophys. Res., Spec. Iss.* (edited by J-M. Auzende and J-Y. Collot), 18, 1-3.
- Resing, J., F. J. Sansone, C. G. Wheat, C. I. Measures, G. M. McMurtry, P. N. Sedwick and G. J. Massoth (1992) : The extraction of aluminum from hot rock: the elemental signature of an eruptive vs classical hydrothermal system. *EOS*, 73, 254.
- Resing, J. and F. J. Sansone (1996) : Al and pH anomalies in the Manus Basin. *Deep-Sea Res. I*, 43, 1865-1870.
- Sakai, H., T. Gamo, E.-S. Kim, K. Shitashima, F. Yanagisawa, M. Tsutsumi, J. Ishibashi, Y. Sano, H. Wakita, T. Tanaka, T. Matsumoto, T. Naganuma and K. Mitsuzawa (1990) : Unique chemistry of the

hydrothermal solution in the mid-Okinawa Trough backarc basin. *Geophys. Res. Lett.*, 17, 2133-2136.

Shitashima, K., A Sonoda, R A Feely and D A Butterfield (1995) : Hydrothermal Fluxes of Trace Elements (Al, Fe and Mn) from the Southern East Pacific Rise. *EOS*, 76, F321.

Shitashima, K., D. Tshumune and S. Kraines (1996) : C.7 Distribution of oceanic CO₂, pH and TA, In Cruise Report for P8S -A hydrographic Section along 130°E- by R/V KAIYO from 17 June to 2 July 1996, 44-49.

下島公紀, 蒲生俊敬, 岡村 慶, ManusFlux 乗船研究者一同 (1996) : マヌス海盆の熱水中の全炭酸. 1996 年度日本地球化学会年会講演要旨集, p. 106.

下島公紀 (1996) : 海底熱水活動による微量元素の海洋への供給. 月刊 地球/号外, 16, p. 26-33.

下島公紀, 蒲生俊敬, 岡村 慶, 石橋純一郎, ManusFlux 乗船研究者一同 (1997) : マヌス海盆の熱水中の微量元素. 地球惑星科学関連学会 1997 年合同大会予稿集.

(原稿受理 : 1997 年 7 月 9 日)