

“しんかい 2000”の第 231 次潜水調査により沖縄トラフで 得られた熱水性堆積物の化学的性質

益田 晴恵*¹ 石橋純一郎*¹ 加藤 祐三*²
蒲生 俊敬*¹ 酒井 均*¹

沖縄トラフで発見された熱水性堆積物の色は熱水の湧出口付近から黄緑色、黄褐色、黒色と変化する。黄緑色のものは主として Fe-ス멕タイトであり、これの生成温度は酸素同位体地熱温度計を用いて 49°C 以下である。黄褐色の堆積物は Fe を 40% 以上含み、通常の遠洋性堆積物と比べると Mn, As, Sb, Mo, W を濃集しているが、希土類元素や上記を除く微量元素は低濃度である。顕著な Ce の負の異常がみられることを始めとし、REE パターンは海水のそれと似ている。以上の観察と分析結果から化学成分の挙動について次の推定が成り立つ。Fe²⁺, SiO₂ 等に富んだ熱水が海底面に湧出し、一部が Fe²⁺ から Fe³⁺ に変わるような環境で Fe-ス멕タイトが沈澱する。その生成直後から熱水からの直接あるいはス멕タイトの分解により鉄の酸水酸化物と非晶質シリカが海水中の微量金属元素や希土類元素を吸着しつつ生成し始める。黒色のマンガン酸化物はその後沈澱する。

OXYGEN ISOTOPE RATIO AND TRACE ELEMENT COMPOSITION OF HYDROTHERMAL SEDIMENTS FROM OKINAWA TROUGH, COLLECTED WITH SHINKAI 2000, DIVE 231

Harue MASUDA*¹ Junichiro ISHIBASHI*¹
Yuzo KATO*² Toshitaka GAMO*¹
and Hitoshi SAKAI*¹

Submarine hydrothermal deposits found at Natsushima 84-1 Mound in the Okinawa Trough are mainly composed of Fe-smectite and Fe-(Mn)-oxyhydroxide. The ¹⁸O/¹⁶O ratio of the separated Fe-smectite was found to be +21‰ (SMOW), indicating the maximum formation temperature to be 49°C. Neutron activation analysis of the bulk sediments (Table 2) reveals that they are richer in Fe, Mn, As, Sb, Mo and W than normal marine sediments. The rare earths are an order of magnitude lower in abundance in the bulk deposits (Fig. 2) than in normal marine sediments but are similar in their chondrite-normalized pattern to bottom seawater. This suggests that the REE in the deposits were scavenged from seawater.

*¹ 東京大学海洋研究所

*² 琉球大学理学部

*¹ Ocean Research Institute, University of Tokyo

*² Department of Oceanography, Ryukyu University

はじめに

海底熱水系に伴う堆積物は世界各地で発見されており、その鉱物学的あるいは化学的研究が進められている。これらの堆積物について、その鉱物化学的性質を知ることは当該地域の熱水と熱水活動の性質を知る上で有効な情報を得ることになる。“しんかい 2000”の第 231 次潜水調査で沖縄トラフのなつしま 84-1 海丘付近の熱水湧出地点に分布していた熱水性堆積物を採取した。以下に報告するのは黄褐色の堆積物について現在までに得られた化学分析結果と鉱物生成条件についての考察である。

試料

安山岩または石英安山岩からなるとされる小海丘頂部の火口縁に熱水性堆積物が発見された。これは高さ数 m の高まりを形成し、周辺部は急な斜面に囲まれている。頂部は黄褐色で、斜面の部分は黒色をなし、裂け目のようなところから黄褐色の堆積物が部分的に線状に観察された。黒色部分をマニピレーターでこすると、中から黄褐色の堆積物が出てきた。頂部先端の黄褐色の部分からは水の揺らぎが観察され、温度計を差し込むと 42°C が測定された。

頂部試料の採集は次のように行った。試料は脆く砕けやすいために、マニピレーターで挟んで採集することはできず、バスケットを堆積物に接触させ、マニピレーターではきよめるようにしてバスケットに入れた。“しんかい 2000”が浮上し揚収されるまでの間、水面で波に揺られて上下するたびに細かい試料が流出したため、残った試料は採集時の 1/10 程度になった。

採集された試料は肉眼的に 3 つに分類できる。① 帯黄緑色で、熱水の通路と思われるパイプの先端近くに少量存在する。② 黄褐色で①の回りを囲むように多量に存在する。③ 黒色で、②の表面に薄く付着しており、マンガン酸化物を主体とすると考えられる。産状から①がまず生じ、時間の経過とともに②になり、その上に③が付着したものと考えられる。

実験

分析に供した堆積物はマンガンを含む酸化物と

考えられる微細な黒い塊（試料③）を含む黄褐色細粒のものであった。その堆積物を蒸留水で洗浄し、海水由来の塩を除いた後、110°C で乾燥したものをを用いて放射化分析を行った。

また、堆積物中の酸水酸化鉄 (iron oxyhydroxide) を亜二チオン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) で、マンガン酸化物を過酸化水素水で分解した後、遠心分離機で 2 μm 以下の粒子を集め、X 線粉末回折法による鉱物同定と生成温度推定のための酸素の同位体比測定を行った。ケイ酸塩は五フッ化臭素で分解して生じた酸素をグラファイトと反応させ二酸化炭素に変換する。この二酸化炭素を質量分析計にかけ、 $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 比を測定する。この比は次式のように標準試料に対する千分偏差で表される。

$$\delta (\text{‰}) = (\text{R}_{\text{sample}}/\text{R}_{\text{standard}} - 1) \times 1000 \quad \dots\dots (1)$$

ここで R は標準試料と未知試料の $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 比を表す。標準試料は標準海水 (SMOW) である。

結果と考察

1. 熱水変質鉱物

水酸化鉄とマンガンの酸化物と考えられるものを除いた堆積物は緑色であった。得られた緑色の鉱物の X 線粉末回折測定の結果が図 1 である。

1.51 Å のピークは主要な鉱物が dioctahedral のスメクタイトであることを示している。(001) の格子間隔はエチレングリコール処理することで、13.2 Å から 18 Å に変化する。また、少量の緑泥石を含んでいるらしい。本試料についての化学分析はまだ行っていないのでこのスメクタイトのより詳しい同定はできないが、次項で示すように堆積物そのものの Fe の含有量が 40% を越える高濃度であり、Al の含有量が低いことから、たぶん Al に乏しい Fe-スメクタイト (ノントロナイトか Fe-モンモリロナイト) であろう。

酸素の同位体比は +21 ‰ (SMOW) であった。測定に供した試料がすべてスメクタイトであると仮定すると、その生成温度は次式からもとめられる (Yeh and Savin, 1974)。

$$1000 \ln \alpha = 2.67 (10^6 T^{-2}) - 4.82 \quad (2)$$

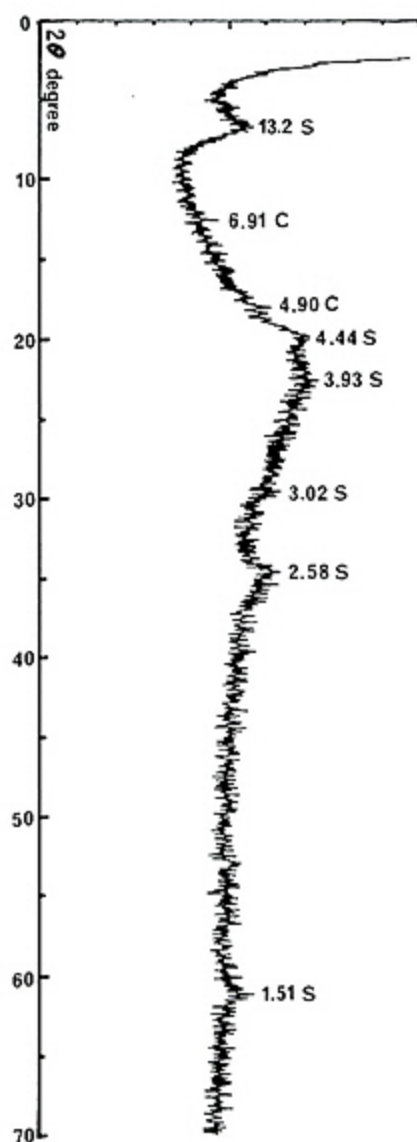


図1 沖縄トラフで得られた熱水堆積物中の2 μm 以下の粒子のX線回折パターン

測定条件 CuK α 30KV, 15mA, 回転速度 2°2 θ /分, 鉛直軸のスケール, 1000カウント/秒。回折線の上部の数字は格子定数を示す。S: スメクタイト。C: 緑泥石。

Fig.1 X-ray diffraction pattern of under 2 μm fractions from hydrothermal deposits of Okinawa Trough

Instrument settings as follows: CuK α radiation 30KV and 15mA, scan rate at 2°2 θ /min, full vertical scale of 1000 count/sec. Figures above trace give spacing.

ここで T は反応温度を示し, $1000\ln\alpha$ はスメクタイトと溶液の δ 値の差で近似される。スメクタイトが海水と同じ同位体比 (0 ‰) を持つ溶液から沈澱すると仮定すると生成温度は 49°C となる。各地の海底熱水性堆積物について報告されている酸素の同位体比を表 1 に示した。表のデータと比較すると今回沖縄トラフで得られたスメクタイトをノントロナイトであるとすると生成温度が高い。また, Harder (1976) が報告したノントロナイトが実験的に生成した条件 (0 - 20°C) よりも高い。むしろ, ロイヒ海底火山や東太平洋海膨で発見された。Fe-モンモリロナイトの生成温度に近い。

しかし, X線では検出できない非晶質シリカがあれば, 見かけ上, 高温の生成温度を与える。あるいはスメクタイトを沈澱させる溶液が海水ではなく, 玄武岩と高温で反応して重い同位体比を持つ変質した海水であれば, 高温の生成温度は説明し得る (McMurtry et al., 1983)。従って, 与えられた生成温度は上限値を示すものである。

2. 放射化分析による堆積物の化学成分

放射化分析の結果を表 2 に示す。計数誤差は数% - 10% 以内で, 今回の条件における検出限界以下のものは棒線で示した。また, 第 238 次潜水調

査において採取された高まりのふもとに見られた堆積物試料を対照試料として分析した結果を合わせて示した。

熱水性堆積物試料に濃集が見られる元素には表中に不等号をつけて示したが、この様なものは Fe, Mn 以外には As, Sb, Mo, W だけである。ほとんどの元素は、遠洋性堆積物に比べて濃度が 1/10 あるいはそれ以下となっている。このような特徴は、東太平洋海嶺などの熱水性堆積物に見られる傾向と一致している。

希土類元素 (REE) について詳しく検討するため図 2 にコンドライトいん石で規格化した REE パターンを示した。対照試料は、一般の遠洋性堆

積物に良くみられる軽希土を濃集した REE パターンを示しているが、熱水性堆積物試料はこれとは大きく異なったパターンになっている。ここではパターン全体の傾きが水平から重希土にやや濃集した傾向を示し、希土の絶対量が一桁程度小さい。更に特徴的なのは、顕著な Ce の負の異常がみられることである。これらの特徴は図の下方に示した海水の REE パターンに共通したもので、これらのことから熱水性堆積物中の REE が海水に由来するものであることが示唆される。即ち、REE は、熱水が海水中に放出されて鉄の酸水酸化物が生成する過程で海水中から吸着されたもので、海水と良く似た REE パターンを示し、かつ

表 1 世界各地の海底熱水堆積物の酸素同位体組成と推定生成温度
Table 1 Oxygen isotopic composition and calculated formation temperatures of submarine hydrothermal deposits.

Locality	Mineral	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	Temp. (°C)	Reference
Loihi	Nont	+ 24.4	31	Malahoff et al. (1982)
Loihi	Nont	+ 24.3	36	De Carlo et al. (1983)
Loihi	Fe-mont	+ 20.4	54	ditto
		+ 19.9	57	
EPR	Fe-mont	+ 24.4	32	McMurtry and Yeh (1981)
		+ 24.3	31	
		+ 30.9	2	
EPR(Peru Chile Trench)				
	Nont	+ 22.9	35	Stakes and O'Neil (1982)
Bauer Basin				
	Fe mont	+ 24.7	29	McMurtry and Yeh (1981)
Galapagos Rift				
	Nont	+ 21.5 ~ + 25.5	47~25	McMurtry et al. (1983)
Galapagos Rift				
	Nont	+ 24.2 ~ + 26.9	32~19	Barret and Friedrichsen (1982)
Okinawa Trough				
	Smectite	+ 21.0	49	This study

Mineral abbreviats as follows; Nont: Nontronite; Fe-mont: Fe-mont-morillonite.

表2 沖縄トラフの堆積物(未処理)の化学組成
Table 2 Chemical compositions of sediments
from Okinawa Trough

Element	D 231 (Hydrothermal sediment)		D 238 (Reference)
Fe ₂ O ₃ (%) (total Fe)	40.5	>	5.4
TiO ₂	—		0.1
Al ₂ O ₃	0.3		10.8
MnO	4.4	>	1.5
MgO	—		3.4
CaO	—		8
Na ₂ O	2.7		3.1
Sc (ppm)	—		11.7
V	47		345
Cr	11		62
Co	1		17
As	200	>	15
Rb	—		110
Mo	172	>	10
Sb	5.9	>	2.8
Cs	0.3		5.8
Ba	—		610
La	1.4		30.9
Ce	1.5		54.3
Sm	0.52		4.49
Eu	0.27		1.08
Tb	0.15		0.75
Yb	0.73		2.08
Lu	0.14		0.30
Hf	—		3.0
Ta	—		1.25
W	8.8	>	2.4
Th	0.03		9.47
U	1.6		1.9

その濃度が低い(Ruhlin and Owen, 1986)。微量元素の濃度が低い傾向を示すのも同様な理由によるものと考えられる。

3. 熱水性堆積物の生成条件

Feに富むスメクタイトは還元的条件のもとでのみ生成可能であるが(Harder, 1976), またFe³⁺も構造中に存在しなければならない。紅海(Bischoff, 1972)や東太平洋海膨(Heath and Dymond, 1977)で指摘されているように, Fe-スメクタイトは, 海底面に湧出してきたSiO₂とFe²⁺に富む熱水が, 海水中で酸化されて一部のFe²⁺がFe³⁺になるときに生成する。堆積物の存在は還元的条件下で溶液を冷却し, Fe-スメクタイトを生成するのに都合がよい(Harder, 1976; Corliss et al., 1978)。また, この鉱物は海底の酸化的条件下では安定でない(Bischoff, 1972), 分解して鉄の水酸化物と非晶質シリカとなる。先に述べた海水からのREEの吸着はこの酸化分解の際に起こるのであろう。

熱水湧出口に少量産出する堆積物(①)が緑色を呈するのはこの部分にFe-スメクタイトが多いことを, この周囲が黄褐色であることはこの部分に鉄の水酸化物が多いことをそれぞれ示すものと推定される。このことは, Fe-スメクタイトが分解して鉄の水酸化物と非晶質シリカに変わることと調和的である。

熱水性堆積物からみた沖縄トラフの熱水活動は世界各地の海底熱水系で観察されたものと共通点が多い。しかし, 熱水そのものの性質について論じるためには堆積物についてさらに詳細な検討が必要である。

謝辞 放射化分析をおこなうにあたって, 東京大学理学部の葉袋佳孝博士と東京国立文化財研究所の富沢威氏には多大な便宜を計っていただいた。また, 中性子照射には立教大学原子力研究所, γ 線測定には東京大学アイソトープ総合センターを利用させていただいた。X線粉末解析は大阪市立大学において行った。研究の一部には東京大学に与えられた文部省科学研究費(Nos. 60430010, 61790153)を用いた。ここに感謝の意を表します。

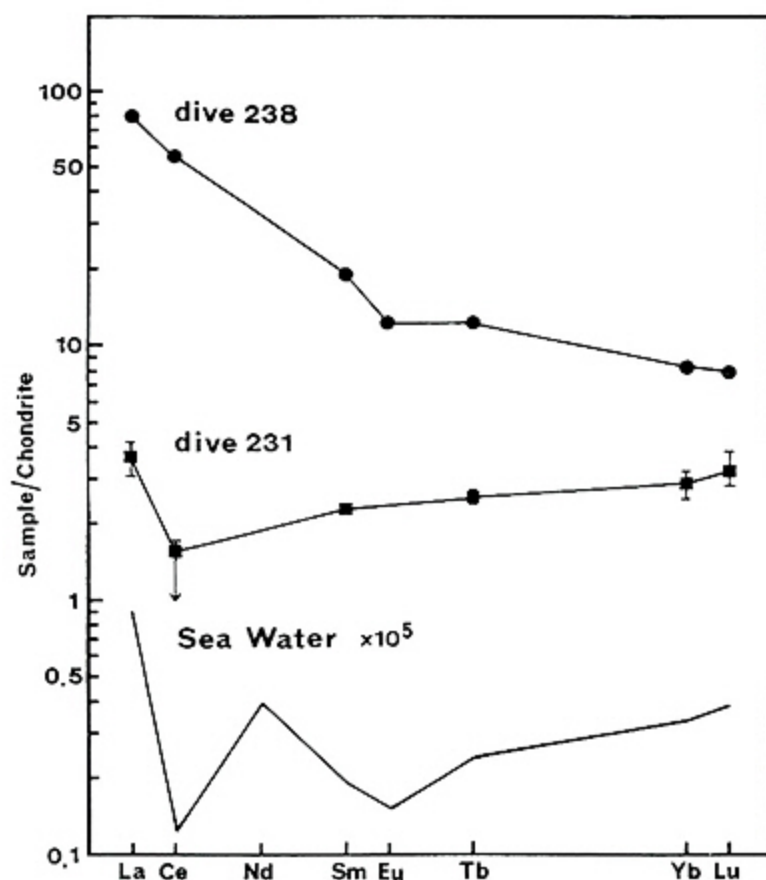


図2 沖縄トラフの堆積物と海水の希土類パターン

Dive 231 は熱水性堆積物の、Dive 238 は対照とした熱水活動域近くの遠洋性堆積物のパターンを示す。

Fig.2 REE patterns for the samples from Okinawa Trough (this work) and for seawater (Høgdahl et al., 1986).
dive 231: the hydrothermal deposits from 84-1 Mound;
dive 238: non hydrothermal deposits from the foot of the mound.

参考文献

- Barret T. J. and Friedrichsen H. (1982) Elemental and isotopic compositions of some metalliferous and pelagic sediments from the Galapagos mounds area, DSDP Leg 70. Chem. Geol., 36, 275-298.
- Bischoff J. L. (1972) A ferroan nontronite from the Red Sea geothermal system. Clays Clay Miner., 20, 217-223.
- Corliss J. B., Lyle M., Dymond J. and Crane

K. (1978) The chemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos Rift. Earth Planet. Sci. Lett., 40, 12-24.

De Carlo E. H., McMurtry G. M. and Yeh H.-W. (1983) Geochemistry of hydrothermal deposits from Loihi submarine volcano, Hawaii. Earth Planet. Sci. Lett., 66, 438-449.

Harder H. (1976) Nontronite synthesis at low temperatures. Chem. Geol., 18, 169-180.

- Heath G. R. and Dymond J. (1977) Genesis and transformation of metalliferous sediments from the East Pacific Rise, Bauer Deep, and Central Basin, northwest Nazca Plate. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 88, 723-733.
- Høgdahl O. T., Melson S. and Bowen Y. (1968) Neutron activation analysis of lanthanide elements in seawater. *Adv. Chem. Ser.*, 73, 308-325.
- Malahoff A., McMurtry G. M., Wiltshire J. C. and Yeh W.-H. (1982) Geology and chemistry of hydrothermal deposits from active submarine volcano Loihi, Hawaii. *Nature*, 298, 234-239.
- McMurtry G. M. and Yeh H.-W. (1981) Hydrothermal clay mineral formation of East Pacific Rise and Bauer Basin sediments. *Chem. Geol.*, 32, 189-205.
- McMurtry G. M., Wang C.-H. and Yeh H.-W. (1983) Chemical and isotopic investigations into the origin of clay minerals from the Galapagos hydrothermal mounds field. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 475-489.
- Stakes D. S. and O'Neil J. R. (1982) Mineralogy and stable isotope geochemistry of hydrothermally altered oceanic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 57, 285-304.
- Ruhlin D. E. and Owen R. M. (1986) The rare earth element geochemistry of hydrothermal sediments from the East Pacific Rise: Examination of a seawater scavenging mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 393-400.

(原稿受理 1987 年 3 月 26 日)