

岩石熱水化学平衡からみた初期原始海洋の進化過程

穠山 拓実・大沢 信二[@]

京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設
大分県別府市野口原 3088-176 (〒874-0903)

Early evolutionary process of primitive ocean from the
viewpoint of heterogeneous chemical equilibrium

Takumi Akiyama and Shinji Ohsawa

Beppu Geothermal Research Laboratory, IGS,
Graduate School of Science, Kyoto University

はじめに

大気・海洋の起源と進化について, Rubey (1951) は地球の長い歴史の中で火山噴火による連続的な脱ガスによって形成されたと考え, Fanale (1971) や Hamano and Ozima (1978) は連続的な脱ガスではなく初期の大規模な脱ガスによる形成を唱えた. その後, Matsui and Abe (1986) の先進的な研究により, 初期の大規模な脱ガスによって水蒸気大気が形成され, 表面温度が上昇してマグマオーシャンが生成し, 微惑星の降着率が急激に低下し不安定になったときに水蒸気大気が凝縮して原始海洋が誕生したという過程が定量的に示された. また, 誕生後の海洋の進化についても, Tajika and Matsui (1992) によって, プレートテクトニクスの視点を取り入れた炭素循環の数値シミュレーションによって描かれている. しかし, 原始海洋の地球化学的な進化過程については, 水蒸気 (H_2O), CO_2 , SO_2 などのガスで構成された原始大気が地表の温度が下がるにつれて,

大気水蒸気が雨となって地上に降り注ぎ, 最初は強酸性であった熱い海水が地表の岩石をだんだんと溶かし, 現在の中性の海水に近づいていったというように定性的に描かれているだけで (北野, 2007), 海水の水質や大気的气体組成などの変化を具体的に示しながら論じた研究は見当たらない.

そこで, 本研究では, 水蒸気 (大気) が凝縮し熱水 (海) が発生して岩石 (海洋底) と反応するという一連の過程が活火山の熱水系の中での温泉の生成を連想させることから, 温泉科学や地熱学の分野でも長く使われ, 近年著しい進歩を遂げた地球化学モデリングソフトウェアを活用し, 強酸性熱水と玄武岩質岩石の地球化学反応の計算機実験を行って, 岩石と熱水の反応進行にともなう液相と気相に起こる化学変化や固相に新たに出現する二次鉱物について明らかにし, その結果に基づいて, これまで定性的な説明にとどまっていた原始海洋の地球化学的進化過程について論じた.

[@] 責任著者: ohsawa.shinji.3w@kyoto-u.ac.jp

研究手法

原始海洋での地球化学反応をシミュレートするために本研究で用いた地球化学モデリングソフトウェアは、アメリカ地質調査所 (USGS) で一般公開されている地球化学コード PHREEQC であり、二酸化炭素 (CO_2) を含む水蒸気 (H_2O) 大気下で、強酸性熱水に岩石を少しずつ加えて中和反応を進め、どのような二次鉱物が生成するのか、また、 CO_2 分圧や熱水の pH、溶存化学成分の濃度はどのように変化するのかに着目して計算を行った。以下に実験の設定条件の詳細について記す。

まだ固体地球表面の温度が 1500 K であったときの初期大気の組成としては、表 1 のような値が推定されている (佐野, 2003)。このような大気が水の臨界温度 (374°C) 以下にまで冷めて水蒸気が凝縮したとき、大気に含まれていた塩化水素 (HCl) や二酸化硫黄 (SO_2) といった酸性ガスは凝縮によって生じた熱水に溶けて、塩酸 (HCl) や硫酸 (H_2SO_4) が生成する (ここで生成する H_2SO_4 は、熱水に溶けた SO_2 の自己酸化還元反応によって生じたものである; 岡部ほか, 1960)。

表 1. 初期大気の化学組成

組成	濃度[mol%]	組成	濃度[mol%]
H_2O	95	SO_2	0.076
CO_2	4.2	N_2	0.13
HCl	0.78	CO	0.009
H_2	0.076		

これが誕生したばかりの海水が強酸性熱水であったとする根拠であり、Holland (1984) は塩酸 (HCl) 濃度を 0.7mol/kg 程度であったと考えているので、表 1 にある初期大気の SO_2/HCl 比 (0.097) から、上述の SO_2 の自己酸化還元反応を考慮して、 H_2SO_4 濃度を 0.07mol/L と設定した。

地球の初期大気に含まれていて海洋の進化に深く関わっていると多くの研究者が認めているガス成分に CO_2 があり、原始海洋形成直後の大気中には 50 atm ほどで存在していたと考えられている (松井, 1988)。一方、誕生期の海洋の温度については、水の臨界温度 (374°C) を下回っていたことに異論を挟む余地はないが確定的ではないことから、本研究では 90°C , 150°C , 200°C , 220°C , 250°C で場合分けし、 CO_2 は 50 気圧、水蒸気がそれぞれの温度の飽和水蒸気圧で存在していたとした。なお、前述した熱水中での SO_2 の自己酸化還元反応では H_2S が発生する場合があります、これは気相に分配されるが、それをシミュレーションに組み込んでも少量であるため計算結果に影響しないことを確認している。

熱水と反応させる岩石にはマグマオーシャンが固結して生成したとされている地殻を想定した。初期地球ではコマチアイトマグマが活動したとの考え (例えば、大谷, 2008) もあるが、本研究では、沈み込み帯のものではない、マントル物質の部分融解で生じたマグマに由来する中央海嶺やホットスポットの玄武岩の分析データを援用することにした。PHREEQC では岩石の熱水反応を鉱物単位で計算するために岩石の鉱物組成を入力する必要がある、周藤・小山内 (2002) に記載のあるハワイ島西部のプレート内海洋島アルカリ玄武岩のノルム鉱物組成 (表 2) を用いた。なお、Apatite (磷灰石) は少量であることから無視した。

表 2. 玄武岩の鉱物組成 (単位: 重量%)

組成	重量%	組成	重量%
K-Feldspar	5.5	Ferrosilite	2.9
Albite	20.9	Forsterite	11.4
Anorthite	23.2	Fayalite	5.0
Nepheline	1.7	Magnetite	5.9
Wollastonite	11.0	Ilmenite	4.6
Enstatite	7.3	Apatite	0.7

以上の条件を用いて、PHREEQC のプログラム (Input シート) を以下のように組んだ。

```
SOLUTION 1
units mol/L
pH 0.15 charge
temperature 150
Cl 0.7
S(6) 0.07
GAS_PHASE 1
-pressure (下の a+b)
-temperature 150.0
-CO2(g) 50.0 (=a)
-H2O(g) 飽和水蒸気圧 (=b)
EQUILIBRIUM_PHASES 1
各鉱物名 0* 各濃度[mol/L]
*飽和指数
```

結果

岩石-熱水反応の進行に伴う変化

1) pH

岩石との反応が進むにつれて (以後、「反応進行度」と表現する) pH がどのように変化して行ったかを、実験温度ごとに色分けして図 1 に示した。グラフの横軸は、熱水に加えていった岩石の積算量[g/L]である。

pH は、単調に上昇していくのではなく、どの温度 (90 °C, 150 °C, 200 °C, 220 °C, 250 °C) でも pH4 程度で一定に保たれる段階が現れている。その後にも、pH5~6 程度のときに再び一定に保たれる段階が出現する場合も見られた。

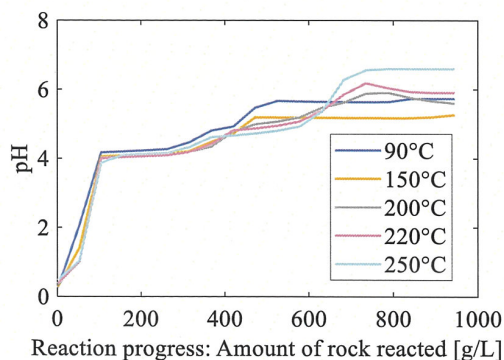


図 1. 各温度での pH の変化

2) CO₂分圧

反応進行に伴う CO₂分圧の変化を、図 2 に示す。

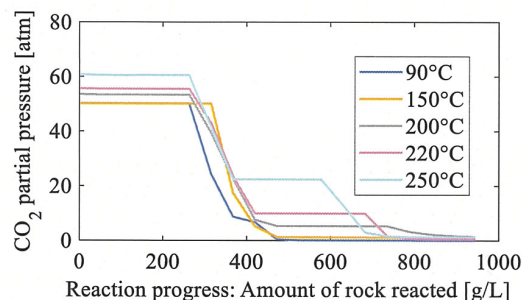


図 2. 各温度での CO₂分圧の変化

どの温度においても、大まかには、pH4 一定の状態が終わった後に (図 1 と対比せよ)、CO₂分圧は急激に低下し、その後は、250 °C の場合を除き、比較的穏やかに減少していく様子が読み取れる。

さらに少し詳しく見ると、90 °C, 200 °C, 220 °C, 250 °C では、CO₂ 分圧が 3 段階で変化しており、それぞれの段階で pH 上昇が抑えられていることから、ここで何らかの緩衝作用が働いていると予想される。

3) 液相の化学成分濃度

反応進行度に伴う液相 (海洋) の溶存化学成分の濃度の変化について、変化パターンを代表する 150 °C と 200 °C の 2 つの場合の結果をそれぞれ図 3 と図 4 に示す。

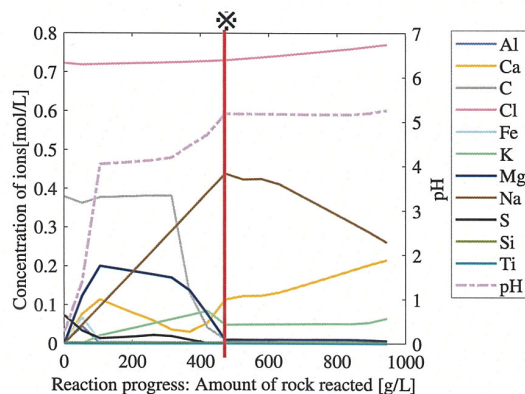


図 3. 150 °C での溶存化学成分濃度の変化

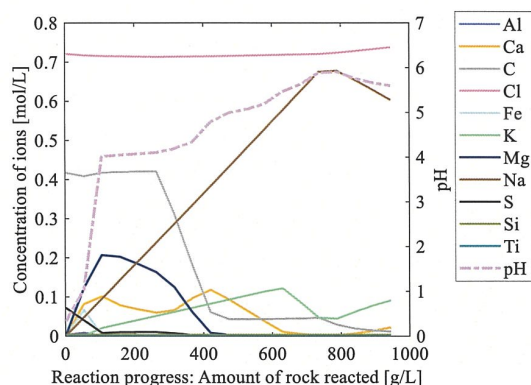


図 4. 200 °Cでの溶存化学成分濃度の変化

Na の濃度は反応温度の大小に関わらず, CO_2 分圧がかなり低くなり pH が 5~6 になったとき, 増加から減少に転じている (例えば, 図 3 では※の位置). Na が最大の濃度となる反応進行度は, 150 °C と 200 °C で大きく異なるが (150 °C では 400 g/L から 500 g/L の間, 200 °C では 700 g/L から 800 g/L の間), これは CO_2 分圧が下がりきる段階の違いとしても現れている (図 2 を見よ).

このほかの際立った特徴として, 反応進行の初期段階の pH が 4 程度では, Ca より Mg の方が高濃度で溶存していることが挙げられる. 北野 (2007) は初期の原始海洋の水質タイプは CaCl_2 型であったと推測しているが, 本研究の結果は初期海洋の水質タイプは Ca でなく Mg に富み Mg-Cl 型であったことを示しており, これには熱水と反応する岩石が玄武岩質であることが関係していると思われる.

なお, 無論のことになりつつあるが, Cl の濃度が一連の反応を通してほとんど変わらないのは, 液相における Cl の安定化学種である Cl^- が液相に親和性の高い化学成分であることによる.

4) 固相の鉱物組成

反応進行度にもなう液相と共存する固相の鉱物組成に変化について, ここでも変化パターンを代表する 150 °C と 200 °C の 2 つの場合の結果を図 5 と

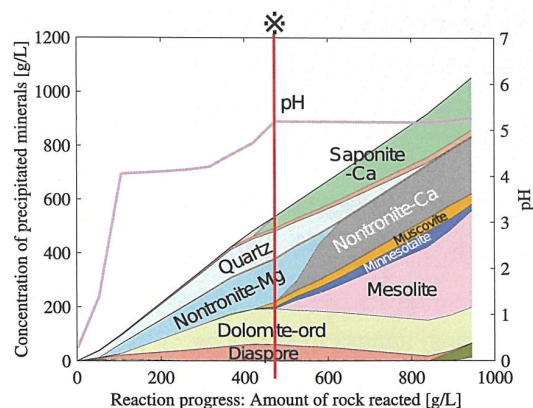


図 5. 150 °Cでの鉱物組成の変化

※は Na 濃度が最高値 (図 3 を参照) になるとき

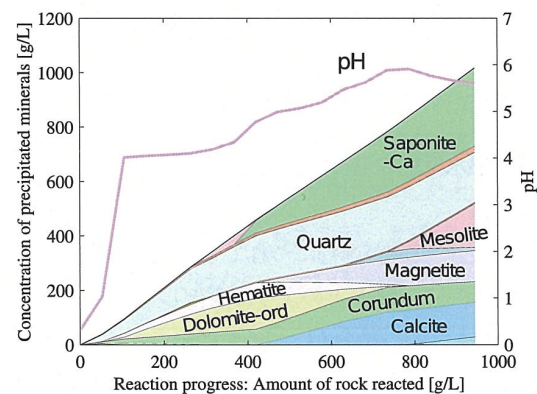


図 6. 200 °Cでの鉱物組成の変化

図 6 に示す.

岩石との反応が進んで行くと, ドロマイト (Dolomite), 石英 (Quartz), 方解石 (Calcite), 赤鉄鉱 (Hematite), ダイアスポア (Diaspore), 鋼玉 (Corundum) といった普段馴染みのある鉱物が生成してくるのが見えるが, 含水鉱物という視点から眺めると以下のような特徴が浮き彫りになる.

200 °C では, 反応中盤の pH が 4 を超えたあたりから現れる Saponite (Mg に富むスメクタイト族に分類される粘土鉱物で OH 基を構造中に含む) や反応の終盤に現れる Mesolite (中沸石, 構造中に H_2O 分子を含む) 以外は, 無水鉱物である. 一方の 150 °C においては, 反応初期から構造中に H_2O 分子や OH

基を含む粘土鉱物 (Nontronite, Saponite, Mesolite など) が生成しているのがわかる。これらの傾向は他の実験温度 90 °C, 220 °C, 250 °C の結果にも現れているので、液相と共存する固相の含水率は 150 °C ~ 200 °C の間を境にして大きく変化すると予想される。

なお、生成量が少ないために図には現れてこないが、熱水 (液相) が強酸性 (pH < 4) のときは、活火山の強酸性熱水環境で観察される硫酸塩鉱物 (明ばん石 $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ と硬石膏 CaSO_4) がどの温度でも液相から析出してることが示された。このことは、松尾 (1989) に記述されている内容であるが、これまでの原始海洋の研究ではあまり認識されていない情報である。

反応初期段階の重要な液相の変化

現在の海水の最大の化学的特徴である塩化ナトリウム (Na-Cl) 型水質に繋がる pH 5 くらいまでの液相 (海水) に見られた主要な変化をまとめると以下のようになる。

- ・ pH < 4 では原始海洋の水質は Cl-CO₂ (aq) 型であり、特徴的な陽イオン成分はない。
- ・ pH ≃ 4 でも依然として Cl-CO₂ (aq) 型であるが、Mg に富むようになり (Mg-Cl 型水質)、緩衝作用を受けつつ反応が進むと Na が相対的に増え始める。
- ・ pH > 4 では、陽イオンがますます Na に富み、Mg は激減する。

反応進行にともなった pH と CO₂ 分圧の変化の様子を図 7 に示しておく。pH が 4 を少し超える段階までは CO₂ 分圧はどの温度においても初期値 50 atm からほとんど変化しないが、その後は温度によって変化の様子は異なり、pH ≃ 5 における CO₂ 分圧は 90 °C, 150 °C, 200 °C, 220 °C, 250 °C それぞれで 5.2 atm, 2.0 atm, 5.3 atm, 9.9 atm, 22.4 atm である (平均すると 9 atm 程度)。

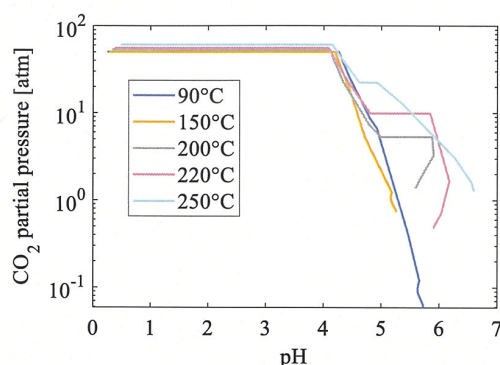


図 7. 各温度での pH-CO₂ 分圧の関係

考 察

1) 炭酸成分の緩衝作用

強酸性の熱水と岩石の反応が進み pH が上昇する中で、反応温度によらず、一時的に pH が 4 程度で一定に保たれる段階が見られた。ここで、炭酸による以下の反応を考える。



これらの反応の平衡定数は例えば 150 °C で

$$\begin{cases} K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6.72} \\ K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} = 10^{-2.07} \end{cases}$$

であり、CO₂(g) ⇌ CO₂(aq) の反応の平衡定数は 150 °C では

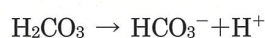
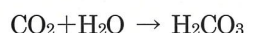
$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{P_{\text{CO}_2}} = 0.0031$$

である。以上の式を連立すると、

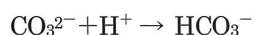
$$[H^+] = \frac{10^{-8.79} P_{CO_2}}{[HCO_3^-]} = \frac{10^{-8.79} [CO_2]}{K[HCO_3^-]} = \frac{10^{-6.29} [CO_2]}{[HCO_3^-]}$$

となり、例えば 150 °C のシミュレーションで得た結果からこの式の値を計算すると、pH が 4 程度になる。他の反応温度において計算してもほぼ同様な結果となったことから、液相の pH が 4 程度で一定に保たれる原因は、CO₂ の緩衝作用であることが示された。

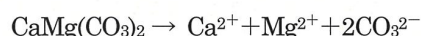
次に、いくつかの温度でのシミュレーションにおいてさらに pH が 5 付近で一定に保たれる現象について考える。この原因としては、pH がこのくらいに上昇してくると固相に Dolomite (CaMg(CO₃)₂) が析出してくるようになることから、これが液相の [CO₂] や CO₂ 分圧を抑制していることが考えられる。まず、CO₂ が加えられると、HCO₃⁻ と H⁺ が生成され、pH は低下する。



ここで生成したプロトンを相殺するために



のように CO₃²⁻ が消費されると、CaMg(CO₃)₂ が存在すれば、それが分解されて CO₃²⁻ を供給する。



以上のようにして、CO₂ が増加すると pH が低下するが、CaMg(CO₃)₂ が CO₃²⁻ を放出して、低下した pH を元に戻そうとする緩衝作用が働くと考えられ、全体として下記の化学平衡状態が形成される。



ここで、上の反応の平衡定数

$$K = \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}][CO_2]}$$

の値を、例えば 150°C のシミュレーション結果から計算すると、5.17~5.26 となる。このことから、上記の化学平衡もまた熱水（原始海洋）の pH を制御することに寄与していると考えられる。

以上のように、現在の海洋と同じあるいは類似する化学平衡で原始の海洋の pH も制御されていることが知られたが、高い CO₂ 分圧のために pH 値は酸性側に偏っていることが大きく異なる点である。

2) 反応進行にともなう液相の主要成分の挙動

現在の海洋の平均主要化学組成は表 3 のようであり（例えば、北野, 1992）、pH は全地球的に見ると海洋表面では 8.1 程度、海底では 7.5 程度である（気象庁, 2023）。結果に示したように、現海水の主要化学成分である Na の濃度は、水温に関わらず、岩石との反応が進んで CO₂ 分圧が大きく低下し、pH が 5~6 となったとき増加から減少に転じ、温度によっては Na が液相の主要成分ではなくなる場合もあることが示された。このことは、原始海洋を閉鎖系として不均一化学平衡で取り扱うことができるのは pH が 5 くらいまでであることを示唆していると思われる、その後の海洋の地球化学的進化については別の進化モデルを考える必要性があると考えられる。

表 3. 現在の標準的な海水の主要化学組成[ppm]

イオン	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺
濃度	10500	1300	400	380
イオン	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₂
濃度	19000	2650	18	6

図 8 は、反応進行にともなう液相の硫酸成分の濃度変化の一例（150°C の場合の計算結果）である。横軸に加えた岩石の濃度 [g/L]、左側の縦軸に各硫酸

成分の濃度 [mol/L], 右側の縦軸に pH を示す. ここでも, pH が 5 に近づくと硫酸成分 ($[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{MgSO}_4] + [\text{CaSO}_4]$) が液相から大きく減少し, 現在の海水の組成に繋がっていかず, このことも原始海洋が閉鎖系と見なせる限界 pH が 5 くらいまでであるとする根拠のひとつである.

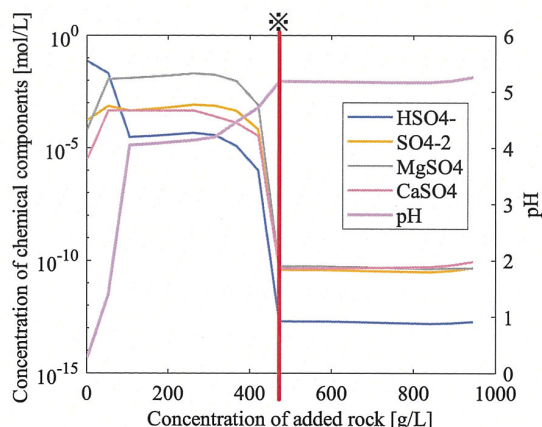


図 8. 液相の硫酸成分の濃度変化の例 (150°C)

3) 先行研究との整合性

Tajika and Matsui (1992)は, プレートテクトニクスによって炭素が気・海洋・大陸・海底・マントルの 5 つのリザーバーの間を循環するモデルを作成し, 数値シミュレーションにより初期大気に含まれる CO_2 が大陸の成長とともに減少していく様子を示し, CO_2 分圧がおおよそ 10 atm, pH=5 の状態から CO_2 分圧が下がるに従って pH の値が現在の 8 程度まで上昇するのを再現することに成功している (図 9). 今回の私たちのシミュレーションでは, 大量の CO_2 を含む水蒸気大気と接した強酸性の海水が岩石との中和反応によって pH を上昇させていき, pH が 5 程度になった頃には CO_2 分圧は 2~20 atm 程度 (平均 9 atm 程度) にまで低下することが示された. この結果は, Tajika and Matsui のシミュレーションの初期値 (pH=5, CO_2 分圧=10 atm) と大きく違わず, 両研究の結果は連続性がある. また, 先述のように, 本研究では pH が 5 に達した後の原始海洋は

閉鎖系ではないと考えている点も Tajika and Matsui モデルと整合的である.

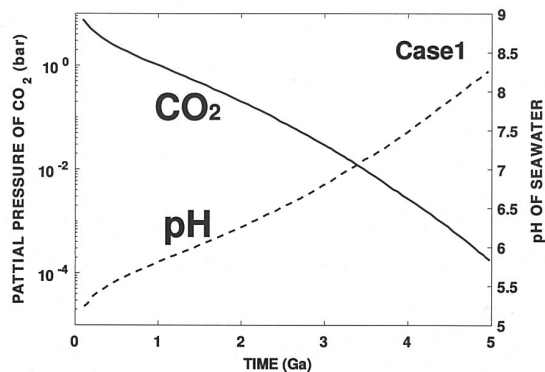


図 9. 海水の pH と大気中の海水の時間変化
(Tajika and Matsui (1992) の fig.10 を改変)

本研究で示された注目すべき知見のひとつに, 熱水状態の海水と岩石の反応によって析出してくる固相の含水率には温度依存性があるということがあった. すなわち, 反応温度 150 °C~200 °C を境にして高温側では無水鉱物の生成が多いが, 低温側では構造中に H_2O 分子や OH 基を含む粘土鉱物 (含水鉱物) がより多く生成するということである. 大陸地殻に特有な花崗岩の生成には含水鉱物の脱水分解によって生じた水の供給が必要で, それにはプレートの沈み込みが関わっているとされている (丸山・磯崎, 1998). 先の Tajika and Matsui のシミュレーションの開始点が大陸地殻の出現する時期を想定しているとすれば, 私たちが再現したと考える Tajika and Matsui のシミュレーション以前の初期の原始海洋の温度は含水鉱物が生成しやすい場合が妥当であることになり, 原始海洋の温度は高々 150 °C 程度であったと考えることができる. この 150 °C という温度は複数の研究者が推測している値に近い (松井, 1988 ; 丸山, 1994).

おわりに

本研究は、原始海洋の地球化学的進化過程を定量的に示すために、近年著しい進歩を遂げた地球化学モデリングソフトウェアの一つである PHREEQC (アメリカ地質調査所提供) を用いて岩石-熱水化学反応の計算機実験を行い、反応の進行にともなう液相と気相に起こる化学変化や固相に出現する二次鉱物について検討した。

水蒸気 (H_2O) が凝縮し水溶性ガス成分 (HCl や SO_2) が溶解して形成された塩酸/硫酸 ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$) 比=10 の強酸性熱水が玄武岩質岩石と反応し、熱水が中和して行く過程で、二酸化炭素 (CO_2) の緩衝作用により熱水 (海水) の pH は 4 に保たれ、水質が Mg-Cl 型となる段階のあることが示された。その後は反応が進むにつれて CO_2 分圧が急激に減少し、海水は現在の海洋の最大の化学的特徴である Na-Cl 型へと変化して行く様子が示された。さらに岩石との反応が進行し現在の海水の pH (およそ 8) に近づくほど Na-Cl 型ではなくなっていくことから、原始海洋は岩石熱水化学平衡という単純な閉鎖系では表現できない複雑なシステムに変容していったと想像される。

原始海洋における温度については明確な数値情報を得ることができなかったものの、温度 150 °C ~ 200 °C を境にして高温側では岩石熱水反応によって生じる二次鉱物は無水鉱物が多いが、低温側では構造中に H_2O 分子や OH 基を含む粘土鉱物 (含水鉱物) が多く生成するということが知られた。大陸地殻に特有な花崗岩の生成には水の供給が必要で、それにはプレートの沈み込みによる脱水が関わっているとされており、上記の複雑なシステムへ変容がプレートテクトニクスの開始に該当するとすれば、初期の原始海洋の温度は高々 150 °C 程度であったと言えるだろう。

本研究で計算機実験のパラメータとした反応の進

行度 (Reaction progress ; 反応した岩石の量) を年代軸に投影することはできなかったが、 $\text{pH} \approx 4$ になるまでの岩石との反応が“激しい” (反応進行度が急である) ことから、再現した強酸性の初期原始海洋の期間は相当に短かったのではないかと想像される。40 億年前 (海洋の誕生) から 38 億年前 (プレートテクトニクスの開始) の間は後期重爆撃と呼ばれる多くの隕石が地球に衝突した時期 (41 ~ 38 億年前) と重なる (44 ~ 41.5 億年前であったとする最近の研究もある ; Koike *et al.*, 2020)。この隕石衝突による影響で海水温の上昇や新たな物質の付加が起こった可能性もあり、これを考慮に入れたシミュレーションは将来の課題としたい。

謝 辞

本研究を進めていく過程で、京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設の教員、研究員、大学院生の諸氏からは有意義な意見を賜った。ここに記して感謝申し上げる。

文 献

- Fanale, F. P. (1971) A case for catastrophic early degassing of the Earth. *Chemical Geology*, vol. 8, p. 79–105.
- Hamano, Y. and Ozima, M. (1978) Earth-atmosphere evolution model based on Ar isotopic data. In E. C. Alexander Jr. and M. Ozima (eds.): *Terrestrial Rare Gases*. Japan Scientific Society Press, Tokyo, p. 155–171.
- Holland, H. D. (1984) *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans*. Princeton Series in Geochemistry, Princeton University Press, Princeton, 582p.
- 気象庁 (2023) 海洋酸性化. https://www.data.jma.go.jp/gmd/kaiyou/db/mar_env/knowledge/oa/

- acidification.html (2023.1.10 閲覧)
- 気象庁 (2023) 海洋酸性化. https://www.data.jma.go.jp/gmd/kaiyou/db/mar_env/knowledge/oa/acidification.html (2023.1.10 閲覧)
- 北野 康 (1992) 天然水の化学. 北野 康: 化学の目でみる地球の環境—空・水・土—, 裳華房, 東京, p. 45–52.
- 北野 康 (2007) 化学の目でみる地球の大気と海洋の起源と進化. 海洋化学研究, vol. 20, no. 2, p. 77–89.
- Koike, M., Sano, Y., Takahata, N., Iizuka, T., Ono, H. and Mikouchi, T. (2020) Evidence for early asteroidal collisions prior to 4.15 Ga from basaltic eucrite phosphate U–Pb chronology. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 549, 116497.
- 丸山茂徳 (1994) 新しい地球像をつくる. 神奈川県立博物館編: 新しい地球史 46 億年の謎, 有隣堂, 横浜, p. 127–172.
- 丸山茂徳・磯崎行雄 (1998) 生命と地球の歴史. 岩波新書, 東京, 282p.
- 松井孝典 (1988) 地球進化論. 岩波書店, 東京, 147p.
- Matsui, T. and Abe, Y. (1986) Evolution of an impact induced atmosphere and magma ocean on the accreting Earth. *Nature*, vol. 319, p. 303–305.
- 松尾禎士 (1989) 初期の地球と地球の化学的進化. 松尾禎士監修: 地球化学, 講談社, 東京, p. 19–28.
- 大谷栄治 (2008) マントル物質の融解とマグマの密度: そのマントルダイナミクスへの適用. 高圧力の科学と技術, vol. 18, no. 4, p. 360–369.
- 岡部泰二郎・大和久睦夫・堀 省一郎 (1960) (第 5 報) 亜硫酸の自己酸化反応とその酸化還元電位. 日本化学雑誌, vol. 81, no. 12, p. 1818–1824.
- Rubey, W. (1951) Geologic history of sea water, an attempt to state the problem. *Bulletin of the Geological Society of America*, vol. 62, p. 1111–1148.
- 佐野有司 (2003) 大気・海洋の形成と進化. 野津憲治・清水 洋編: 地球化学講座 3 「マントル・地殻の地球化学」, 培風館, 東京, p. 141–169.
- 周藤賢治・小山内康人 (2002) 岩石学概論・上 記載岩石学—岩石学のための情報収集マニュアル. 共立出版, 東京, 272p.
- Tajika, E. and Matsui, T. (1992) Evolution of terrestrial proto-CO₂ atmosphere coupled with thermal history of the earth. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 113, p. 251–266.

岩石熱水化学平衡からみた初期原始海洋の進化過程

梶山 拓実・大沢 信二

京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設

要旨

原始海洋の地球化学的変遷過程（進化）を定量的に理解するために、近年目覚ましい進歩を遂げている地球化学モデリングソフト PHREEQC を用いて岩石-熱水化学反応の計算機実験を行い、反応過程で液相・気相に生じる化学変化と固相に現れる二次鉱物について検討した。原始大気中に存在したとされる HCl や SO₂ の影響で強酸性熱水として誕生した海水は、玄武岩質岩石との反応が進むとともに、水蒸気大気中に多量に存在する CO₂ の緩衝作用によって pH が 4 程度に保たれる段階があり、その後、中和反応がさらに進むと CO₂ 分圧が急激に低下することで、当初 Mg-Cl 型であった水質は現在の海水の特徴である Na-Cl 型に向かって変化していくことが示された。また原始海洋の水温は低い方が海水から析出してくる二次鉱物に含水鉱物（粘土鉱物）が含まれることが示され、海洋の進化に並行して起こったとされる花崗岩質の大陸地殻の形成と整合的であるためには、原始の海水温は高々 150 °C 程度であったと推測された。

Early evolutionary process of primitive ocean from the viewpoint of heterogeneous chemical equilibrium

Takumi Akiyama and Shinji Ohsawa

Beppu Geothermal Research Laboratory, IGS,
Graduate School of Science, Kyoto University

Summary

In order to understand the geochemical evolution of the primordial ocean quantitatively, we conducted computational experiments on rock-hydrothermal chemical reactions using the geochemical modeling software PHREEQC, which has seen remarkable advancements recently. The study examined the chemical changes occurring in the liquid and gas phases, as well as the formation of secondary minerals in the solid phase during the reaction process. The results indicated that seawater, initially formed as highly acidic hydrothermal water due to the influence of HCl and SO₂ which were present in the primordial atmosphere, was buffered to a pH of around 4 by the abundant CO₂ in the steam atmosphere during its reaction with basaltic rocks. As neutralization reactions progressed further, a sharp decrease in CO₂ partial pressure was observed, transforming the seawater from its initial Mg-Cl type composition towards the Na-Cl type, which is the characteristic of present-day seawater. Additionally, it was shown that at lower temperatures, the secondary minerals precipitating from seawater contained hydrated minerals. This suggests that the temperature of the primordial ocean was at most around 150 °C, which is consistent with the formation of granitic continental crust thought to have occurred during the evolution of the ocean.