

## 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 5月18日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21540505

研究課題名（和文） 沈み込み帯マントルにおけるリチウム同位体の挙動

研究課題名（英文） Behavior of lithium isotopes in subduction zone mantle

研究代表者

太田 努 (OTA TSUTOMU)

岡山大学・地球物質科学研究センター・助手

研究者番号：80379817

研究成果の概要（和文）：本研究では、地球の進化を方向付けた、沈み込み帯における表層由来物質とマントル物質との化学的相互作用を理解するために、代表的マントル鉱物のカンラン石と水流体の間でのリチウム分配・同位体分別のパラメータを実験的に明らかにすることを旨とした。合成実験によって得られたカンラン石の分析から、今までの研究から予想されていたよりも有意に大きなリチウム同位体分別が、沈み込み帯マントルで起こりうることを示された。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to decipher parameters of lithium partitioning and lithium isotope fractionation between mantle olivine and aqueous fluid, in terms of experimental petrology, in order to understand chemical interaction between surficial and mantle materials in deep subduction zone, which has defined a chemical evolution of the Earth. Lithium isotopic compositions obtained from synthesized olivines suggested that the subduction-zone mantle could have been more significantly fractionated in lithium isotope, rather than expected by previous studies.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：岩石学，地球化学

科研費の分科・細目：地球惑星科学，地球宇宙化学

キーワード：地球化学，元素分配，高温高压実験，二次イオン質量分析計，沈み込み帯，地殻・マントル物質，カンラン石，リチウム

## 1. 研究開始当初の背景

地球表層物質ないしその化学成分のマントル内循環や、マントル物質との相互作用を定量的に解明するためには、沈み込む表層物質に特徴的であり、かつ流体が関与する過程での移動性が高い軽元素の挙動を調べる必要がある。そのような特性を持つホウ素に注目した

従来の研究は、沈み込む地殻物質中の白雲母やマントル中の蛇紋石がマントル内ホウ素循環において重要な役割を果たすことを明らかにした。しかし、含水鉱物が不安定な高温条件下では、ほとんどのホウ素は流体やメルトとともに表層へ移動してしまうため、ホウ素のみを指標にして地球表層物質（の化学成分）のマントル内循環を追跡するのは困難である。

一方、リチウムは、ホウ素と同様に液相濃集性が高く、相対的な質量差が大きい二つの安定同位体を持っているため、地球表層の低温条件下で有意な同位体分別を起こしうる。また、ホウ素に比べてマントル構成鉱物への分配係数が大きいので、リチウム同位体組成を指標にマントル深部に沈み込んだ表層物質由来の化学成分を追跡できると期待される。しかしながら、沈み込んだ物質由来の流体は、島弧マグマ生成域に達するまでに周囲のマントル物質と反応してリチウムの再分配を起こし、沈み込んだ物質由来の流体のリチウム同位体組成が島弧マグマのそれに直接反映されない可能性が指摘されている。にもかかわらず、代表的なマントル鉱物であるカンラン石へのリチウム同位体の分配関係は明らかにされており、沈み込み帯マントルでどのようにリチウム同位体組成が変化するのは分かっていない。また、メルトや鉱物中におけるリチウム拡散が速いことに起因する動的な同位体分別作用の存在も指摘されており、岩石および鉱物のリチウム同位体組成に関する議論をより複雑にしている。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、地球表層由来物質とマントル物質との化学的相互作用の理解を目指し、代表的なマントル鉱物であるカンラン石に対するリチウムの分配・同位体分別のパラメータを、実験岩石学的に明らかにすることである。そして、これらのパラメータとカンラン石の化学組成の多様性との関係を検討し、珪酸塩鉱物への微量元素の分配・同位体分別や拡散の機構を理解するための知見を蓄積する。

ホウ素やリチウムの同位体分別に関する従来の研究では、顕著な分別が生じる要因が議論され、固相-液相間で同位体交換が起こる際に対象の元素の配位数が変わることが重要とされてきた。本研究では、リチウムがどのような状態で分配されるかではなく、実際の沈み込み帯マントルでどのように振る舞うのかに着目しており、この点が特色である。

本研究における実験は、カンラン石に関して水に飽和した条件で行われるため、微量の水が水分子ないし水酸基として、合成されるカンラン石の結晶内格子欠陥に含まれる可能性がある。この場合、リチウムも水とともにカンラン石結晶に取り込まれると考えられる。一方、アルミを加えた出発物質を用いた実験では、リチウムはアルミと対になって結晶構造の中に、すなわち、同位体分別を経てカン

ラン石結晶に分配されると予想される。しかしながら、結晶内格子欠陥に取り込まれる場合、流体包有物を含むカンラン石のように、流体相と固相が隣接したまま、地質学的な時間が経過すれば、両者の間での元素拡散に起因する動的な同位体分別作用が起こる可能性がある。実際の沈み込み帯マントルでは、このような機構によってリチウム同位体組成の多様性が生じるのかもしれない。沈み込み帯マントル中でリチウム同位体はどのような挙動をするのか、本研究における一連の実験結果からその解答が得られると期待される。

また、カンラン石へのリチウム分配がアルミ量と関連するならば、リチウムの拡散速度は、対となって挙動するアルミの拡散速度に律速されることが予想される。アルミを加えた出発物質を用いて拡散実験を行い、リチウム（同位体）の拡散速度が、他の元素の存在度に影響されるかどうかを明らかにする。この実験から得られる結果は、カンラン石中のリチウム同位体のみならず、一般的な珪酸塩鉱物中における微量元素の拡散機構を理解する上で重要な知見を提供しうる。

## 3. 研究の方法

本研究では、代表的マントル鉱物であるカンラン石と水流体の間でのリチウム分配・同位体分別のパラメータを実験岩石学的に明らかにし、そのパラメータと、カンラン石の化学組成上の多様性との関係を検討する。その行程は、(1) 実験準備、(2) 高温高压実験、(3) 化学分析に大別される。

### (1) 実験準備；出発物質作製

高純度の粉末試薬を用いて（カンラン石+水）の組成にリチウムを加え、リチウム（ $\sim 10$ ,  $\sim 100$ ,  $\sim 1000$  wt. ppm）、および水（ $\sim 7$ ,  $\sim 15$  wt. %）の量が異なる、計6種類の出発物質を作製した。これらの主要元素組成は蛍光X線分析装置（XRF）を用いて、リチウム濃度および同位体組成は、汎用誘導結合プラズマ質量分析装置（ICPMS）およびマルチコレクタ型 ICPMS を用いて、研究協力者の森口氏とともに分析した。

本研究では、出発物質と合成カンラン石の同位体組成から、カンラン石と共存していた流体の同位体組成をマスバランス計算によって求めるため、出発物質中の水の量を正確にコントロールする必要がある。実験準備中に出発物質から蒸発・逸散する水の量を最小限にするために、水酸化マグネシウムとして水

を加え、実験前後のカプセルの重量確認や、リチウムおよび水の量が異なる出発物質を用いた実験による検証も行い、計算結果の誤差を極力軽減することを試みた。

リチウムの分配・同位体分別のパラメータと、カンラン石の化学組成上の多様性との関連性を検討するための出発物質（前述の出発物質に、更にアルミニウムを加えたもの）の作成も想定したが、まずはアルミニウム含有量を固定した条件でのパラメータ決定を優先した。なお、XRF 分析の結果から、前述の出発物質は微量のアルミニウム（～100 wt. ppm）を含むことがわかっている。

#### （2）高温高圧実験；カンラン石の合成

出発物質を白金カプセルに封入し、ピストンシリンダー高圧発生装置を用いて、2GPa、900°Cの条件でカンラン石を合成した。

実験生成物の組織的平衡（カンラン石の粒径分布）や化学平衡（リチウム同位体組成の均質性）、そして実験結果の再現性を得るために、リチウムおよび水の量が異なる複数の出発物質を用いて、同条件の実験を行った。

また、合成カンラン石のリチウム濃度は共存する流体に比べて有意に低い（ $\ll 1/100$ ）ので、合成実験の早期にカンラン石が晶出した後、共存する流体からの拡散によってリチウム同位体の再分配が起こる可能性がある。この拡散の効果を検討するには、合成カンラン石の、結晶中および結晶間の組成均質性を、高分解能二次イオン質量分析計（SIMS）を用いて評価する必要があるが、それでも粒径 0.05mm 以上の結晶を合成する必要がある。そこで、実験の圧力温度条件を固定して、実験時間を 25～330 時間と変化させたり、実験開始初期の昇温速度を変化させて結晶核の出現率や結晶成長速度を変化させたりするなどして、粗粒結晶の合成を試みた。

#### （3）化学分析；リチウム同位体組成分析

実験後に回収した白金カプセルは、内部に流体が残っていることを確認した後、樹脂埋め・研磨し、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて組織観察を行った。合成カンラン石の主要元素組成、リチウム濃度および同位体組成は、電子線マイクロアナライザ（EPMA）、汎用 SIMS および高分解能 SIMS を用いて行った。

SIMS 分析にあたっては、カンラン石中に微量に含まれるアルミニウムを精度よく定量するために、汎用 SIMS を用いた定量分析の改良を、研究協力者の国広氏とともに行った。また、リチウム同位体組成分析においては、カンラン石の化学組成に依存したマトリクス効

果の存在が指摘されていたので、本実験で合成するカンラン石と同じ主要元素組成を持つスタンダード（Mg カンラン石）を、研究協力者の森口とともに準備した。

また、本研究では出発物質と合成カンラン石の同位体組成から、カンラン石と共存していた流体の同位体組成をマスバランス計算によって求めるが、この方法と、得られる計算結果の妥当性を評価するため、実験後に回収した白金カプセル内部に残った流体を回収し、そのリチウム同位体組成を、マルチコレクタ型 ICPMS を用いて、研究協力者の森口氏とともに分析した。

## 4. 研究成果

### （1）主な成果とその意義

#### ①合成実験

リチウム 1000 wt. ppm および水 7wt. %を含む出発物質からは、加熱時間 25、50 時間の実験で、粒径 0.02～0.08mm のカンラン石が、加熱時間 110 時間では、平均粒径約 0.1mm、長径最大 0.2mm のカンラン石が合成できた。しかしながら、リチウム 100、1000 wt. ppm および水 15wt. %を含む出発物質から合成したカンラン石は、加熱時間を 110～330 時間と変化させても、粒径 0.02～0.08mm で、組織的な平衡状態は達成されなかったと考えられる。

#### ②合成カンラン石のリチウム同位体組成

カンラン石と共存していた流体の同位体組成をマスバランス計算によって求める方法の妥当性を評価するため、実験後に回収した白金カプセル内部に残った流体を回収し、そのリチウム同位体組成を分析した。その結果、マスバランス計算によって求めた流体のリチウム同位体組成と、マルチコレクタ型 ICPMS を用いて、回収した流体を分析した結果は、ICPMS の分析誤差範囲内で一致した。これにより、マスバランス計算から流体組成、さらにリチウムの分配・同位体分別のパラメータを求める方法の妥当性が確認された。

合成カンラン石の結晶内および結晶間の組成均質性の評価も含めて、リチウム同位体組成を SIMS で分析した結果、リチウム 1000 wt. ppm および水 7wt. %を含む出発物質から加熱時間 110 時間で合成したカンラン石から、同位体分別係数は、 $\Delta \delta ^7\text{Li}^{(\text{olivine}/\text{Fluid})} = 0.995$  と求められた。この結果は、今までの研究から予想されていたよりも有意に大きなリチウム同位体分別が、沈み込み帯マントルで起こりうることを示している。しかしながら、こ

の合成カンラン石のリチウム含有量（約 40 wt. ppm）は、典型的なマントルカンラン石よりも 10~20 倍高かった。リチウム含有量の少ない出発物質（リチウム 100wt. ppm, 水 15wt. %）から合成したカンラン石の場合、リチウム含有量は 5~30 wt. ppm と依然高く、300 時間を越える長時間の加熱を経ても、組成不均質が顕著であったため、同位体分析は行なっていない。結果として、典型的なマントルカンラン石と同程度にリチウム含有量が低いカンラン石と水流体との間のリチウム同位体分配を議論しうる成果は得られなかった。

一方で、上述した、リチウム含有量の高いカンラン石から得られた同位体分別係数は、本研究によって初めて得られたパラメータである。しかし、この結果が天然の現象に適用できるかどうかは、今後の検証が必要である。

### ③流体存在下のカンラン石における元素拡散

非平衡状態で合成された（長時間の実験にもかかわらず、結晶間でのリチウム濃度の不均質が顕著であった）カンラン石が得られたので、カンラン石結晶内の元素拡散に関する知見を得るため、単結晶内のリチウム同位体組成を分析した。結果として有意な組成勾配は確認されなかったが、今回の実験条件（900°C, 2GPa）における、カンラン石結晶内でのリチウム拡散が、二次イオン質量分析装置の空間分解能（現状で~0.01mm 程度）よりも狭い領域にしか及んでいない（非常に遅い）ことを示しており、将来的な実験計画の検討や分析技術の向上を図る上で有用な知見が得られたと言える。

また、研究協力者の国広氏、Brophy 氏とともに行った、メルト-鋳物間分配に関する研究では、天然の流紋岩質メルトと輝石、角閃石、長石との間での、リチウムを含む微量元素の分配係数を、SIMS を用いた元素分析によって決定した。この共同研究では、流紋岩質メルト（由来のガラス）や各種鋳物の結晶内に、有意な元素濃度の勾配が認められなかった。これは、メルトや鋳物中におけるリチウムの拡散が速いことを示唆する。本研究の合成実験の結果とは相容れない結果であるが、これらの結果を包括的に説明し得る情報は、今のところ得られていない。

### (2) 展望と課題

本研究における最初のステップは、典型的なマントルカンラン石と同程度にリチウム含有量が低く、かつリチウム同位体組成が均質なカンラン石を合成して、カンラン石-流体間におけるリチウムの分配・同位体分別のパラ

メータを求めることであった。この結果を踏まえて、得られたパラメータの温度依存性や微量元素組成との関連性を検討することを予定していたが、リチウム同位体組成が均質な低リチウムカンラン石の合成が実質的には成功していないため、本来の計画の前半までしか研究をすすめることができなかった。

今後の課題として、第一に合成実験のデザインの見直しあげられる。出発物質のリチウム濃度や含水量をより低く調整して、より高い温度条件で合成実験を行い、粗粒で均質なカンラン石を合成することを最優先する必要がある。

また、二次イオン質量分析装置を用いた、空間分解能（あるいは深さ分解能）のより高いリチウム同位体組成分析を実現する必要がある。少なくとも現状の 2 倍程度は高い空間分解能で、適当な温度圧力条件で合成した、顕著な組成勾配のあるカンラン石を分析することで、本研究が目指していた、元素分配や拡散のパラメータを決定することができるようになると思われる。

### 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 1 件）

Brophy J. G., Ota T., Kunihiro T., Tsujimori T., Nakamura E. (2011), In situ ion-microprobe determination of trace element partition coefficients for hornblende, plagioclase, orthopyroxene and apatite in equilibrium with natural rhyolitic glass, Little Glass Mountain Rhyolite, California. *American Mineralogist* (査読有), vol. 96, p. 1838-1850.

〔その他〕

ホームページ等

[http://ultra3.misasa.okayama-u.ac.jp/eng/archive/?con=ac\\_yearlist&file=2011](http://ultra3.misasa.okayama-u.ac.jp/eng/archive/?con=ac_yearlist&file=2011)

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

太田 努 (OTA TSUTOMU)

岡山大学・地球物質科学研究センター・助手  
研究者番号：80379817

(2)研究分担者  
該当なし

(3)研究協力者  
森口 拓弥 (MORIGUCHI TAKUYA)  
岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授  
研究者番号：70304342

国広 卓也 (KUNIHIRO TAKUYA)  
岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授  
研究者番号：30432628

ジェイムズ・G・ブローフィー (JAMES G. BROPHY)  
インディアナ大学・地球科学科・教授