

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25年 6月10日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22540493

研究課題名（和文） エクロジャイト中のザクロ石包有オンファス輝石の微小領域状態分析

研究課題名（英文） State analysis of micro area of omphacite inclusions within garnet from eclogite

研究代表者

寺林 優（TERABAYASHI MASARU）

香川大学・工学部・教授

研究者番号：40243745

研究成果の概要（和文）：高圧及び超高压変成岩は、プレート沈み込み帯深部の情報を記録しており、その形成条件は造山作用や大陸成長、地球の熱史等の解明に重要である。最近では沈み込んだスラブの年齢や速度、さらに地震発生メカニズムとの関連等も議論されている。電子線マイクロアナライザーによる変成鉱物の組成分析では、酸化物の重量%から陽イオン数を計算して各席に振り分け、 Fe^{3+} と Fe^{2+} 、端成分のモル比を求めており、それらは各元素の分析精度に強い影響を受ける。高圧-超高压変成岩に特徴的に産する玄武岩類を原岩とするエクロジャイト中のザクロ石に包有されたオンファス輝石中の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ を放射光施設でのマイクロXANES（X線吸収端近傍構造）法で直接分析した結果をもとに、顕微ラマン分光によるピークのラマン・シフトに分析試料に含まれる鉄の化学状態と関係がみられるかどうかを調べた。

研究成果の概要（英文）：We have verified that Raman spectrums are useful as an indicator for the redox state of iron in omphacite included within garnet from eclogites. Eclogites from ultrahigh-pressure metamorphic belts often show symplectitic aggregate or lamellae composed of quartz needles. They are hardly observed in omphacite included within garnet or zircon, those are considered to have avoided the influence of retrograde metamorphism. Another problem in temperature estimation using geothermometer is the determination of Fe^{3+} content in clinopyroxene. Mössbauer spectroscopy and micro-XANES (X-ray absorption near edge structure) in photon factory are effective for the measurement of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio. In the former, mineral separation is necessary and it takes more than one day to collect spectra from one sample, but *in situ* analysis at the micron size is possible and it takes less than 2 h to collect spectra in the latter except limited facilities.

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	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学、岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：変成岩、エクロジャイト、マイクロXANES、ラマン

1. 研究開始当初の背景

高圧及び超高压変成岩は、プレート沈み込み帯深部の情報を記録しており、その形成条件は造山作用や大陸成長、地球の熱史等の解明に重要である。さらに、沈み込んだスラブの年齢や速度、地震発生メカニズムとの関連等も議論されている。超高压変成岩（作用）の研究は、西アルプスの白色片岩とノルウェーのエクロジャイトからのコーズ石の発見 (Chopin, 1984; Smith, 1984) に始まり、その後次々と発見された超高压変成岩の解析と高圧実験によって大きく進展した。それらの研究は、広域変成作用論に対して大きなインパクトを与え、地殻物質の沈み込みによるマントルへの水の輸送を論じるに至っている (例 Maruyama and Okamoto, 2007)。研究代表者は、この 20 年間に共同研究者らとカザフスタンコクチュエタフ超高压変成帯、中国大別山超高压変成帯、ヒマラヤ変成帯、北米西岸フランシスカン変成帯、三波川変成帯など、世界の代表的な高圧及び超高压変成帯の詳細な調査研究を行ってきた (例 Terabayashi et al, 1996; 2005; 2009)。

高圧及び超高压変成帯に特徴的に産するエクロジャイト中のオンファス輝石の組成は、ザクロ石やフェンジャイトの組成とともにエクロジャイトの形成条件の計算に用いられるが、いくつかの課題がある。まず、オンファス輝石には後退変成作用時にザクロ石との反応で形成されたシンプレクタイトや、超高压変成岩では減圧過程での Ca-Eskola 成分 ($\text{Ca}_{0.5}\square_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$) の分解による石英の離溶組織が観察されることが多い (例 Katayama et al., 2000)。一方で、ジルコンやザクロ石に包有されたオンファス輝石には、シンプレクタイトや離溶組織が認められないことから後退変成作用の影響を免れており、形成時の鉱物組成を保持していると考えられる。

次に、電子線マイクロアナライザー (EPMA) 分析では Fe^{2+} と Fe^{3+} を別々に測定することができないため、それらは計算で求めるしかない。オンファス輝石では、陽イオンと酸素イオンの比を 4 : 6 と仮定して、 ΣFe を Fe^{3+} と Fe^{2+} に割り振るか、 Al^{IV} には存在しない、つまり Ca-Al 輝石成分は無いとして $\text{Fe}^{3+} = \text{Na} - \text{Al}$ として求める方法が用いられるが、いずれも間接的な推定にしかすぎない (坂野ほか, 2000 : 岩石形成のダイナミクス)。さらに超高压変成岩中のオンファス輝石で Ca-Eskola 成分が数モル%程度含まれている場合には、EPMA 分析だけから Fe^{3+} を見積もることは不可能である。

このような Fe^{3+} と Fe^{2+} の存在比を求める上での不確かさは、エクロジャイトが形成された温度圧力条件の見積りに大きな影響を

与える。マイクロ XANES (X 線吸収端近傍構造) 分析では、後退変成作用を被っていないザクロ石に包有されたオンファス輝石の鉄の化学状態の直接測定が可能であり、より正確な形成条件を求めることができる (寺林ほか, 2008)。しかし、放射光施設での分析には、施設と時間の制約が多くあり、本研究が目指すシステムの構築はその問題を解決することができるものである。

2. 研究の目的

鉄の化学状態分析にはメスバウアー分光法や放射光による XANES 分析が有効である。しかし、メスバウアー分光分析の場合、シンプレクタイト化した結晶を選別して除外する必要があり、近年開発された顕微メスバウアーでも困難である。一方、X 線マイクロビームによるマイクロ XANES 分析では、約 $5\ \mu\text{m}$ 角での微小領域分析が可能であり、ザクロ石やジルコンの包有鉱物のその場分析が可能である。研究代表者と研究分担者は、平成 18 年度から大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の放射光共同利用実験として、ステーション BL-4A において、マイクロ XANES 分析を行い、エクロジャイトの構成鉱物やダイヤモンドの包有鉱物における Fe^{3+} と Fe^{2+} の存在比を求めている。中国大別山超高压変成帯で系統的に採取したエクロジャイト中のザクロ石に包有されたオンファス輝石のマイクロ XANES 分析によって $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ を求め、EPMA 分析値の ΣFe から Fe^{3+} と Fe^{2+} を計算し、地質温度圧力計でエクロジャイトの形成条件を求めた (Terabayashi et al., 2009)。

マイクロ XANES によるザクロ石に包有されたオンファス輝石の分析は、後退変成作用の影響を除外して、鉄の酸化還元状態を分析できるという利点がある。しかし、放射光施設における分析は、利用できる施設および設備に限られることと多数のユーザーによるマシンタイムの制約がある。そこで本研究では、マイクロ XANES 分析で $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ を測定したザクロ石に包有されているオンファス輝石を顕微ラマン分光分析することによって、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ とラマン・シフトに相関がみられるかどうかを明らかにする。

3. 研究の方法

高圧及び超高压変成帯に特徴的に産するエクロジャイトのジルコンやザクロ石に包有されたオンファス輝石には、シンプレクタイトや離溶組織が認められないことから後退変成作用の影響を免れており、形成時の鉱物組成を保持していると考えられる。

電子線マイクロアナライザー (EPMA) による変成鉱物の組成分析では、酸化物の重

量%から陽イオン数を計算して各席に振り分け、 Fe^{3+} と Fe^{2+} 、端成分のモル比を求めており、それらは各元素の分析精度に強い影響を受ける。高压-超高压変成岩に特徴的に産する玄武岩類を原岩とするエクロジャイト中のザクロ石に包有されたオンファス輝石中の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ を放射光施設でのマイクロXANES法で直接分析した結果をもとに、顕微ラマン分光分析とマイクロ光電子分光分析によって鉄の化学状態を求める方法を確立する。

ラマン・シフトのピーク位置の正確な決定には、装置の調整やスタンダードが必要であり、前者は複数のピーク位置の違いで補正可能であるが、後者はメスバウアー法で $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ が求められている普通輝石やエジル輝石を測定する必要がある。また、マイクロXANES分析でのX線の偏光方向と異方性結晶のなす角度による影響を検証するために、EBSD(電子線後方散乱回折)装置でザクロ石に包有されたオンファス輝石の結晶方位を求めることも試みる。

4. 研究成果

(1)平成22年度には、中国大別山造山帯から採取したエクロジャイト中のザクロ石に包有されたオンファス輝石中の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ を大学共同利用法人高エネルギー加速器研究機構の放射光施設においてマイクロXANES法で直接分析してあった結果を、本研究課題で購入した解析ソフト(リガク・REX2000)を用いて、①XANESスペクトルのノーマライズ、②プリエッジ領域の関数フィット、③バックグラウンド除去、④ Fe^{3+} と Fe^{2+} のピークのcentroid position(重心)の位置(eV)を求めた。⑤求めたcentroid position(eV)から、Wilke et al. (2001)に基づいて $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ を求めた。

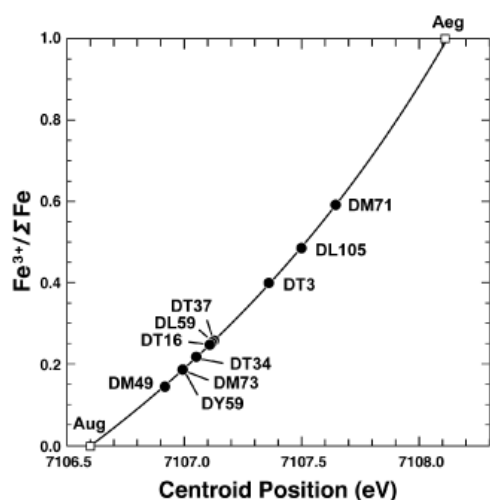


図1. XANES分析によるCentroid Positionと $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ の関係

顕微ラマン分光装置を振動および温度変

化の少ない、新設されたより条件の良い分析室へ移設しメーカーによる整備調整を行って、ザクロ石に包有されたオンファス輝石の再分析を行った。また、北米西岸フランシスカン帯からエクロジャイトとその周囲の高压変成岩を採取した。

(2)平成23年度には、前年度に北米西岸フランシスカン帯から採取して解析を進めているエクロジャイトとその周囲の高压変成岩の帰属に束縛条件を与えるための地体構造の再検討を行なった。砂質片岩12試料から碎屑性ジルコンを各試料あたり約200個分離し、樹脂に包埋して鏡面研磨後に、香川大学工学部の電界放出型走査電子顕微鏡付属のMini-CLを用いてカソード・ルミネッセンス像を観察撮影し、オシラトリー累帯構造が認められるジルコンのU-Pb年代を京都大学理学部のレーザーアブレーション誘電結合プラズマ質量分析計で分析した。さらに、鹿児島県徳之島の四万十帯、沖縄県石垣島の八重山変成帯の塩基性岩および超塩基性岩の産状と分布を調査し、新たな分析に供する岩石試料の採取を行なった。

(3)平成24年度には、四国中央部の三波川帯の最高変成度域に出現するエクロジャイトの分布域の広がり詳しく調査し、ザクロ石の包有鉱物を顕微ラマン分析した。コルシカ島においてローソン石エクロジャイトの産状を調査した。採取した試料から岩石薄片を作成し、ザクロ石の包有鉱物を顕微ラマン分光分析した。

変成温度圧力計を用いて、エクロジャイトの形成条件と大別山造山帯の変成温度圧力構造を明らかにして、国際誌に公表印刷した。

顕微ラマン分光分析による結果は、投稿原稿を作成中であるが、エクロジャイト中のザクロ石に包有されたオンファス輝石のマイクロXANES分析で $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ とラマン・シフトに最も良い相関がみられたのは、 1020 cm^{-1} 付近のピーク位置で、普通輝石(0.00)では $1010\sim 1015\text{ cm}^{-1}$ 、エジル輝石(1.00)では $1040\sim 1045\text{ cm}^{-1}$ 、8試料のうち5試料がトレンドに乗っている。しかし、3試料はトレンドから外れるため、EBSD装置でオンファス輝石の結晶方位を測定する必要がある。

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9件)

① Terabayashi, M., Matsui, T., Okamoto,

- K., Ozawa, H. and Maruyama, S., Micro-XANES Fe³⁺/Σ Fe determination of omphacite inclusions within garnet from Dabie eclogite, East-Central China. *Island Arc*, 22 (1), pp. 37-50, 2013. DOI: 10.1111/iar.12017 査読有
- ② Okamoto, K., Terabayashi, M. and Yamamoto, H., Frontier of micro-scale analysis of HP and UHP rocks. *Island Arc*, 22 (1), pp. 1-3, 2013. DOI: 10.1111/iar.12018 査読有
- ③ Yamamoto, H., Terabayashi, M., Okura, H., Matsui, T., Kaneko, Y., Ishikawa, M. and Maruyama, S., Northward extrusion of the ultrahigh-pressure units in the southern Dabie metamorphic belt, east-central China. *Island Arc*, 22 (1), pp. 51-62, 2013. DOI: 10.1111/iar.12004 査読有
- ④ Arakawa, M., Okamoto, K., Keewook, Y., Terabayashi, M. and Tsutsumi, Y., SHRIMP U-Pb dating of zircons related to the partial melting in deep subduction zone - case study from the Sanbagawa quartz bearing eclogite -. *Island Arc*, 22 (1), pp. 74-88, 2013. DOI: 10.1111/iar.12012 査読有
- ⑤ Yamamoto, S., Komiya, T., Yamamoto, H., Kaneko, Y., Terabayashi, M., Katayama, I., Iizuka, T., Maruyama, S., Yang, J., Kon, Y and Hirata, T., Recycled crustal zircons from podiform chromitites in the Luobusa ophiolite, southern Tibet. *Island Arc*, 22 (1), pp. 89-103, 2013. DOI: 10.1111/iar.12011 査読有
- ⑥ Okamoto, K., Jahn, B., Yui, T. -F. and Akasaka, M., Redox state at ultrahigh-pressure metamorphism: Constraint from the Chinese continental scientific drilling eclogite. *Island Arc*, 22 (1), pp. 25-36, 2013. DOI: 10.1111/iar.12016 査読有
- ⑦ Rehman, H. U., Kobayashi, K., Tsujimori, T., Ota, T., Yamamoto, H., Nakamura, E., Kaneko, Y., Khan, T., Terabayashi, M., Yoshida, K. and Hirajima, T., Ion microprobe U-Th-Pb geochronology and study of micro-inclusions in zircon from the Himalayan high- and ultrahigh-pressure eclogites, Kaghan Valley of Pakistan. *Journal of Asian Earth Sciences*, 63, pp. 179-196, 2013. DOI: 10.1016/j.jseaes.2012.04.025 査読有
- ⑧ 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., Depth variation of carbon and oxygen isotopes of calcites in an Archean altered upper oceanic crust: Implication for oxygen isotopes of seawater and CO₂ flux from ocean to oceanic crust in the Archean era. *Earth and Planetary Science Letters*, 321-322, pp. 64-73, 2012. DOI: 10.1016/j.epsl.2011.12.034 査読有
- ⑨ 山本啓司・寺林 優・小宮 剛, 四国中央部別子地域三波川帯の超マフィック層状岩体に認められる変形構造: ブーディンおよびデュプレックス様呈重. *地質学雑誌*, 117 (4), pp. VII-VIII, 2011. 査読有
- [学会発表] (計4件)
- ① 寺林 優・池田篤史・村上剛史・青木一勝・磯崎行雄. 北米西岸フランシスカン帯砂質片岩のジルコン年代. 日本地質学会第119年学術大会講演要旨, p. 74, 2012. (大阪, 2012年9月)
- ② 岡本和明・飯島千尋・黒澤正紀・Yu-Chang Chan・寺林 優. 地殻断層帯の流体組成 - 台湾リーシャン断層中の流体包有物分析. 地球惑星科学関連学会 2012年合同大会予稿集(CD-ROM), SCG072-P01, 2012. (幕張, 2012年5月)
- ③ Okamoto, K., Iijima, C., Kurosawa, M., Chan, Yu-Chang and Terabayashi, M., Fluid chemistry in the fault propagation zone in the mid-crust -fluid inclusion chemistry from the Lishan fault, Taiwan. EOS (Transactions, American Geophysical Union), 2011. (サンフランシスコ, 2011年12月)
- ④ 荒川 幸・岡本和明・堤 之恭・寺林 優, ジルコンから読み取る沈み込み帯深部の部分熔融過程 -三波川エクロジャイトを用いて-. 地球惑星科学関連学会 2011年合同大会予稿集(CD-ROM), SCG060-P05, 2011. (幕張, 2011年5月)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺林 優 (TERABAYASHI MASARU)
香川大学・工学部・教授
研究者番号: 40243745

(2) 研究分担者

岡本 和明 (OKAMOTO KAZUAKI)
埼玉大学・教育学部・准教授
研究者番号: 60456001