

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21840068

研究課題名（和文） かんらん岩融解過程における白金族元素の挙動と始原的マントル存在度の再検討

研究課題名（英文） Platinum-group element behavior during partial melting of mantle and a reevaluation of primitive upper mantle estimates

研究代表者

石川 晃 (ISHIKAWA AKIRA)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：20524507

研究成果の概要（和文）：地球マントルの形成条件に制約を与えることを目的に、かんらん岩試料の白金族元素濃度-オスミウム同位体比の高精度分析を簡便に行うルーチン手法を確立し、東太平洋海膨より回収された深海性かんらん岩試料に適用した。その結果、白金族元素はマグマや流体による移動度が非常に低く、中央海嶺直下での高い融解作用やその後の変質作用を被った深海性かんらん岩についても、起源マントルの組成やその不均質性程度を理解する上で有用であることが判明した。

研究成果の概要（英文）：With the aim of constraining the origin of the Earth's mantle, a renewed analytical protocol has been established for obtaining accurate $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios and platinum-group element concentrations for peridotite samples, and it has been applied for abyssal peridotites recovered from East Pacific Rise. The results demonstrate that the platinum-group elements in abyssal peridotites can provide direct information of source mantle and its compositional heterogeneity because of their low mobilities during mantle melting and subsequent alteration in mid-ocean ridge environments.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,090,000	327,000	1,417,000
2010年度	990,000	297,000	1,287,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,080,000	624,000	2,704,000

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、岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：地殻・マントル物質、白金族元素、オスミウム同位体、かんらん岩

1. 研究開始当初の背景

Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Ptからなる白金族元素と、白金族元素ではないものの周期表で隣り合うRe, Auは、金属相-ケイ酸塩相の間の分配係数が10000を超える強親鉄性元素に分類される。強親鉄性元素は全地球レベルで見ても金属核に濃集するため、地球形成初期に起き

た金属核の分離がマントル中の存在度に本質的な役割を果たす。すなわち、マントルにおける存在度を知ることにより、核・マントルの分離・形成機構を制約することが可能となる。これまでの研究によると、地球マントルの強親鉄性元素濃度は、(1)低温、低圧下における金属相-ケイ酸塩相の分配から予測される枯渇程度に比べ、5-10桁のオーダーで

過剰に存在する、(2) 各強親鉄性元素間の存在比はコンドライトと類似している、ことが指摘されている。この二点を説明するモデルとして、(1) 金属核の分離が大規模マグマオーシャンの底に値する高温高压下で起きたと考える「マグマオーシャン仮説」、あるいは(2) 金属核が形成され大部分の親鉄性元素が取り去られた後に、コンドライト様始原物質が地球上に降り積もり、マントルにのみ新たに親鉄性元素が供給されたとする「レイトベニア仮説」、の二つの相反するモデルが提唱されている。

2. 研究の目的

マントルにおける白金族元素存在度を推定するには、マントルに由来するかんらん岩の定量濃度分析が最も有効である。しかし、我々が手にする天然かんらん岩試料は融解過程や変質過程を様々な程度に被っているため、より始原的かつ代表的なマントル存在度を推定するためには、マグマや流体などの移動を伴う各過程における白金族元素の挙動を理解することが求められる。しかし、分析上の困難から信頼できる定量データの蓄積が未だ乏しく、マントルにおける白金族元素の挙動に関する理解は他の元素群に比べ遅れている。近年、かんらん岩試料の分析における問題点が整理されたのを機に、始原的マントルの推定値が更新された。その推定値はコンドライトにおける存在比と比べた場合、PdおよびRuに富んでいる点で各種コンドライトと類似しないことが指摘されており、推定値の妥当性を更なるデータから再検討する必要がある。

そこで本研究では、質の高いデータを簡便に得られる手法を構築し、マントルにおける白金族元素の挙動の理解を深めることが重要と考え、かんらん岩試料の高精度・高確度白金族元素濃度・オスミウム同位体比の簡易ルーチン分析手法の構築を行った。その後、最適化された手法を天然のかんらん岩に適用し、そのデータから始原的マントルの白金族元素存在度を再検討することを目的とした。現在の推定値に利用されているデータの大部分は、様々な大陸下マントルに産する見かけ部分融解度が低い試料から得られているが、海洋域マントルが同様の特徴を持っているかは定かではない。そこで、本研究では太平洋域マントルの代表的な試料と考えられている東太平洋海膨へス・ディープ(サイト 895)から回収された深海性かんらん岩を対象試料とした。

3. 研究の方法

2009-2010年度の大半は、かんらん岩試料の高精度・高確度白金族元素濃度・オスミウム同位体比の簡易ルーチン分析手法の確立に取り組んだ。主な実験は海洋研究開発機構、鈴木勝彦博士の管理下にある、実験施設および質量分析計(Thermo社製表面電離型質量分析計 TRITON、Agilent社製四重極型 ICP質量分析計)を用い、海洋研究開発機構、仙田量子博士の協力の下に実施した。また並行して、かんらん岩試料の硫黄濃度測定最適化、および同位体比分析の可能性を探るべく、筑波大学、丸岡照幸博士の協力の下、同大学設置の連続フロー型質量分析計を利用して、標準試料の繰り返し実験を試みた。

2010年度後半からは、最適化された分析手法を用い、東太平洋海膨へス・ディープ(サイト 895)から回収された深海性かんらん岩の主要元素組成分析、白金族元素組成分析、オスミウム同位体比分析を行った。最終的には計 37 試料のデータを取得し、得られたバリエーションについて考察を行った。

かんらん岩試料中の白金族元素濃度定量分析における本質的な障害は、最低必要量の試料分解を完全に行うことが困難な点にあった。しかし、機器の感度や安定性の向上により必要試料量が少なくなり、現在では、数gの粉末試料に対してスパイクを加え、逆水水によるリーチングを閉鎖系且つ高温下で行うことにより同位体平衡を達成させる手法が主流となっている。しかし、最適な分解条件については、多くの研究室が独自に発展させてきた手法を利用している経緯からも、未だ理解が不十分である。そこで本研究では、「高精度・高確度データの取得」と「簡易分析ルーチンの確立」を両立させるためには、最適な分解条件の決定が必要不可欠であると考え、高温リーチングを簡便に行うことのできる(1) カリアスチューブ法(=CT法)、(2) マイクロ波加熱法(=MW法)、(3) 高温高压灰化法(=HPA法)の異なる分解デバイスの相互比較を行った。(3)については、イギリス・ダラム大学のGraham Pearson教授協力の下、同大学において実験を行った。また最終的に採用するに至ったCT法においては、比較的均質であるとされているかんらん岩標準試料JP1(非常に枯渇したスピネルかんらん岩)およびUB-N(蛇紋岩化の著しいかんらん岩)を対象に、異なる分解条件、化学分離、分析手法でデータを取得し、最適な手法について検討を行った。

4. 研究成果

(1) 分析手法の最適化

前述の CT 法、MW 法、HPA 法による酸分解実験結果から明らかとなった各手法の特徴は以下のようにまとめられる。

① 逆王水を封入した際、最も高温を達成するのが容易なのは、HPA 法 (300–320° C) である。CT 法では 240° C 超になると耐圧容器を利用した場合でもチューブが破裂する確率が極端に高まる。MW 法でも同様に 240° C 程度で限界圧に達し、制御プログラムが働くため、それ以上の高温達成は期待できない。

② 分解時間は、通常の恒温器を使用する CT 法では任意であり、チューブの破裂率と分解時間に関係性は認められないため、数日間の分解も可能である。MW 法ではマイクロ波発生装置の特性上、7 時間程の上限がある点に加え、繰り返し使用する容器の消耗程度などを考慮すると 3 時間程に限られる。HPA 法についても、圧力容器の消耗程度により、24 時間程の連続運転までが現実的である。

③ 使用する分解容器に由来する各元素のブランクは、HPA 法については使用前の洗浄を試料分解と同条件で行うことで、低く保つことができる。一方、CT 法では使用するボロシリケイガラス製チューブから Pt の溶出が認められるが、試料分解条件での洗浄が困難なため低減が期待できない。また MW 法では、各容器の安全弁に使用されている金属から高い同位体比を持つ Os の溶出が認められ、かんらん岩の分析値に甚大な影響を与える。

④ 試料分解における各元素の回収率は、分解温度、分解時間、試料量に依存することが期待されたが、CT 法による JP1、UB-N 試料 1 g の分解実験を、24 時間-240° C、72 時間-260° C で行った分析結果からは、標準偏差、平均値とも系統的な違いは認められない。また、HPA 法を用いた高温分解 (300–320° C) による結果とも明瞭な差異は見出せず、CT 法による 24 時間-240° C の条件下でも十分試料は分解されていると判断される。逆王水リーチング後の残渣に対し、フッ化水素酸処理を施した場合も、未処理の結果との差異は認められず、回収に問題がないことを支持する。一方、MW 法ではマイクロ波の効果により、短時間で分解がすすむことが期待されたが、他の

条件に比べ Os の回収率が低くなる傾向が見られた。各容器の蓋に利用されているテフロン素材に問題があると考えられる。

⑥ 試料処理効率は、CT 法では恒温器の容量に依存しており、海洋研究開発機構では一度に 20 試料の分解実験を行える。一方、HPA 法、MW 法については装置の仕様により、それぞれ 7 試料、8 試料の同時分解に限られる。

以上の結果から、最も短時間かつ低ブランク条件で試料分解を行えるのは HPA 法であることがわかった。しかし、試料数が多い場合やブランク値が問題にならない場合は、高い処理効率を誇る CT 法が最も有用であると判断される。従って、本研究については CT 法 240° C-72 時間で 1 g 試料を分解する条件を採用した。また、試料分解後の白金族元素分離手法、質量分析手法もかんらん岩試料に最適な条件を調整し、先行研究と調和的なデータを迅速に得られるルーチン手法を確立した。

(2) 深海性かんらん岩の白金族元素濃度、オスミウム同位体比

東太平洋海膨から回収された深海性かんらん岩、計 130 試料の粉末試料を作成し、XRF 分析により主要元素組成のデータを取得した。得られた化学組成バリエーションと顕微鏡観察結果から、ハルツバージャイト 37 試料を選出し、最適化された手法により白金族元素濃度-オスミウム同位体比分析を行った。その結果、白金族元素は ①蛇紋岩化を伴う変質作用によりほとんど移動しない、②太平洋中央海嶺下における高い部分融解作用を経験しても玄武岩マグマによる抽出度は非常に低い、③ Ru/Ir 比、Pd/Ir 比の平均値、はそれぞれ 2.2、2.1 と平均的なコンドライトより明瞭に高い値を示し、大陸下マントルと同様の特徴を持つ、といった重要な知見が得られた。また、オスミウム同位体比、白金族元素濃度パターン、主成分元素組成の間に認められた相関関係は、現在の中央海嶺下におけるプロセスのみでは作り得ず、過去の融解イベント (少なくとも見積もっても 10 億年に相当) を反映する不均質性が残存していることが判明した。同様の解釈は、オフィオライト、マントル捕獲岩、大西洋や北極海の深海性かんらん岩データから既に議論されているが、本研究結果は、データの質/量に関してより高い信頼性があり、マントル不均質性の成因を議論する上での重要な証拠として位置付けられる。

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3件)

- ① 石川 晃, 金子慶之, 太田 努, 磯崎行雄 インドネシア非火山性外弧のオフィオライト-世界最若オフィオライトの産状と岩石学的多様性- *地学雑誌*, **120**, 52-64, 2011. [査読有]
- ② Ishikawa, A., Pearson, D.G., Dale, C.W., Ancient Os isotope signatures from the Ontong Java Plateau lithosphere: tracing lithospheric accretion history. *Earth and Planetary Science Letters*, **301**, 159-170, 2011. [査読有]
- ③ Janney, P.E., Shirey, S.B., Carlson, R.W., Pearson, D.G., Bell, D.R., Le Roex, A.P., Ishikawa, A., Nixon, P.H., Boyd, F.R. Age, composition and thermal characteristics of South African off-craton mantle lithosphere: evidence for a multi-stage history. *Journal of Petrology*, **51**, 1849-1890, 2010. [査読有]

[学会発表] (計6件)

- ① Ishikawa, A., Maruoka, T., Pearson, D.G., Dale, C.W. Trans-lithospheric variations in highly siderophile elements beneath the Ontong Java Plateau. *The 21st V.M. Goldschmidt Conference*, 2011年8月17日, チェコ・プラハ
- ② Ishikawa, A., Sano, T., Senda, R., Chang, Q., Suzuki, K. Highly siderophile element geochemistry of high-Mg basalts from Pacific large igneous provinces. *Japan Geoscience Union International Symposium 2011*, 2011年5月27日, 日本・幕張メッセ
- ③ Pearson, D.G., Ishikawa, A., Zhao, Z., Mather, K., Kjarsgaard, B. Chemical properties of cratonic roots and their modern analogues: implications for the generation of cratons and their formation. *International Conference on Craton Formation and Destruction 2011*, 2011年4月28日, 中国・北京
- ④ Ishikawa, A., Pearson, D.G., Dale, C.W. Lithosphere formation beneath the Ontong Java Plateau: An example of plume underplating and its relation to craton formation. *International*

Conference on Craton Formation and Destruction 2011, 2011年4月26日, 中国・北京

- ⑤ Ishikawa, A., Pearson, D.G., Dale, C.W. Re-Os isotopes and platinum-group elements in a peridotite-pyroxenite hybrid mantle. *The 19th V.M. Goldschmidt conference 2009*, 2009年6月25日, スイス・ダボス
- ⑥ Ishikawa, A., Pearson, D.G., Dale, C.W. Platinum-group elements in the oceanic mantle beneath the Ontong Java Plateau. 日本地球惑星科学連合2009年大会, 2009年5月19日, 日本・幕張メッセ

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川 晃 (ISHIKAWA AKIRA)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教
研究者番号: 20524507

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

鈴木 勝彦 (SUZUKI KATSUHIKO)

独立行政法人海洋研究開発機構・地球内部ダイナミクス領域・主任研究員
研究者番号: 70251329

仙田 量子 (SENDA RYOKO)

独立行政法人海洋研究開発機構・地球内部ダイナミクス領域・技術研究副主任
研究者番号: 50377991

丸岡 照幸 (MARUOKA TERUYUKI)

筑波大学・大学院生命環境科学研究科・准教授
研究者番号: 80400646

D. GRAHAM PEARSON

イギリス、ダラム大学・教授

(現カナダ、アルバータ大学・教授)