

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540513

研究課題名(和文)沈み込み帯マントルカンラン石の微量元素組成とリチウム同位体分別

研究課題名(英文)Water content and lithium isotope fractionation in subduction-zone mantle olivine

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：地球の化学進化を理解するため、代表的マントル鉱物であるカンラン石中のリチウムに注目し、深部マントルとプレート運動によって運びこまれた表層物質との間の相互作用の解明を目指した。単純系での同位体分別係数を実験的に決定し、天然のマントルカンラン岩を分析した結果、水流体との間で同位体分別したカンラン石は、含水量が高いことがわかった。このことは、水流体との反応でカンラン石に固定されたリチウムの同位体組成は、地質学的時間規模でマントルの高温条件に置かれても保持されており、そうした同位体分別とプレート運動による物質循環が繰り返されることによって、表層とマントルの間での化学分化が進んできたことを示唆する。

研究成果の概要(英文)：In terms of lithium (Li) isotope fractionation between mantle olivine and aqueous fluid, we examined an interaction between mantle and surficial material, which has strongly affected the earth's chemical evolution. Combining an experimental study in a simple system with Li-isotope analysis of natural mantle olivine revealed that the mantle olivine yielded Li isotopic abundances that fractionated by an interaction with aqueous fluid is relatively enriched in hydrogen, compared with the less fractionated ones. This result indicates that mantle materials that interacted with surficial materials have maintained their chemical characteristics including Li isotopic abundance, even under high temperature conditions in mantle on a geologic timescale. The mantle materials, interacted with surficial materials, have been transported back to the mantle by lithospheric plate subduction; such cycling has chemically differentiated the mantle and the surface, that is, the earth's chemical evolution.

研究分野：岩石学、地球化学

キーワード：リチウム 同位体分別 カンラン石 水流体 沈み込み帯 高温高压実験 二次イオン質量分析計

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上で、沈み込む表層物質に特徴的で、かつ水流体が関与する過程での移動性が高い元素の挙動を把握することが重要である。

これまでの研究によって、そのような特性を持つホウ素に関しては、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がわかっている。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水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ことはできない。そこで、ホウ素と同様な性質を持ちながらも、マントル構成鉱物への分配係数が大きいリチウムに注目した。ただし、こうしたリチウム分配の特徴は、沈み込んだ物質由来の水流体が周囲のマントル物質と反応する時や、沈み込み帯マントルの部分溶融によって島弧マグマを生じる時など、複数回にわたるマントル物質との再分配を引き起こす。そうした複合過程の果てに回収される島弧火山岩の特徴から、直接個々の過程を分離・解析するのは困難である。

以上のことを踏まえ、代表的マントル鉱物であるカンラン石と水流体との反応に焦点をあてて、近似的な単純系(カンラン石+水)でリチウムの分配・同位体分別のパラメータ決定を試みたところ、沈み込み帯深部の温度圧力条件下でもマントル鉱物と水流体との間で有意なリチウム同位体分別が起こることが分かった。この結果から、地球表層由来物質とマントル物質との化学的相互作用やこれを通じたマントルの化学進化を解明していく上で、リチウム同位体を活用する手法の有効性が再確認された。

2. 研究の目的

プレートテクトニクス始動以来、沈み込み帯での物質分化は地球の化学進化に大きく関与してきた。地球進化の本質を理解するには、この物質分化を支配する、水流体を介した表層物質とマントル物質の相互作用を定量的に解明する必要がある。本研究では、代表的マントル鉱物であるカンラン石中のリチウムに注目し、まず、単純系における、その分配・同位体分別の係数を決定する。

カンラン石への水素およびリチウムの分配では、一価のイオンと三価のアルミニウムイオンが一对になって交換反応を起こす場合や、一価のイオン二つがマグネシウムイオン一つを交換する場合などが知られている。前者の場合、カンラン石へのリチウム分配や、一旦分配されたリチウムの挙動は、拡散の遅

いアルミニウムのそれに律速されると考えられる。また、一般には無水鉱物であるカンラン石が微量の水を含むことで、その物理化学的特性は大きく変化するが、すでに含水化したカンラン石に対して二次的にリチウムが分配されるならば、そうした分配過程は、係数を多様化させると考えられる。

以上のような、元素分配・同位体分別・拡散の係数を多様化させる機構の全体像を理解するために、多成分系の例として、アルミニウムを含む合成カンラン石や、天然のマントルカンラン岩中のカンラン石について、水素・アルミニウム・リチウムの濃度、およびリチウム同位体組成を分析し、実際の沈み込み帯含水マントルにおけるリチウム同位体進化や、珪酸塩鉱物への微量元素の分配・同位体分別・拡散機構の理解を目指す。

3. 研究の方法

実験岩石学的手法を用いて、カンラン石に対するリチウムの分配・同位体分別の係数を決定し、天然のマントルカンラン岩中のカンラン石について、微量元素濃度およびリチウム同位体組成を分析する。得られた分配・同位体分別の係数と天然のカンラン石の化学組成の多様性、特に水素の含有量との関連性を検討する。

具体的には、(カンラン石+水)の単純系にリチウムを加えた出発物質から、高温高压実験によってカンラン石を合成し、その水素、リチウム濃度およびリチウム同位体組成をSIMSで分析する。出発物質のリチウム同位体組成はICPMSで分析し、実験生成物の分析結果とあわせてカンラン石と水流体との間におけるリチウム分配・同位体分別の係数を決定する。

ついで、造山帯に産するカンラン岩(北海道日高帯幌満カンラン岩体)中のカンラン石について、SIMSの高空間分解能を駆使した、水素・アルミニウム・リチウムの濃度、およびリチウム同位体組成の多元素二次元マップを作製・解析し、カンラン石におけるリチウム同位体分別との関連性を評価する。

4. 研究成果

(1) 主な成果

本研究では、代表的マントル鉱物であるカンラン石中のリチウムに注目して、合成実験および化学分析を行い、以下の様な結果を得た。

リチウム分配・同位体分別係数の決定
ピストンシリンダー型高压発生装置を用いて含リチウムカンラン石を合成した。温度圧力条件は900°C、2GPaとし、26~312時間維持した。合成したカンラン石の組織観察の後、主要元素(FE-SEM-EDX)、微量元素(SIMS)

の定量分析とリチウム同位体組成 (HR-SIMS) を分析した。合成カンラン石のリチウム濃度はマントルカンラン石の数倍程度で、結晶間不均質が顕著だった。微量元素のうち、特にアルミニウムの濃度は、結晶内不均質が確認された。リチウム同位体組成については、結晶間不均質が顕著で、粗粒な結晶については結晶内不均質も確認された。

結果として、カンラン石と水流体との間におけるリチウム分配・同位体分別係数は得られたが、低リチウム濃度のカンラン石の実験では平衡状態が得られず、典型的なマントルカンラン石と水流体との間の同位体分別を議論できる成果は得られなかった。一方、元素濃度およびリチウム同位体組成の相関を検討した結果、カンラン石の成長とともに、リチウム濃度は上昇、アルミニウム濃度は減少、リチウム同位体比は減少していた。これは、リチウムはアルミニウムと対になってカンラン石に固溶されるわけではなく、事前の予測とは異なるカンラン石へのリチウムの固溶機構があることを示す。また、カンラン石の成長とともに、リチウムとアルミニウムの置換を含む、元素の再分配がおり、同時にリチウム同位体の分別も起こっていることから、リチウム同位体分別が他の元素の挙動に影響されていることが明らかになった。

SIMS による水素濃度分析の確立

SIMS を用いて鉱物中の微量な水を高精度に定量するには、試料由来の水素バックグラウンドを極力低減する必要がある。エポキシ系樹脂の使用を避け、金属インジウムに埋め込むのが一般的であるが、細粒な合成カンラン石の結晶内部を SEM や SIMS で観察・分析するために、樹脂に包埋せざるを得ない場合がある。この場合は、水素の定量分析の前に試料について樹脂を極力取り除き、含水量が既知のカンラン石標準試料とともに金属インジウムに埋め込むことで、樹脂由来の水素バックグラウンドがあっても、それを検出・補正できるようにした。このような試料準備の改良も行い、カンラン石中の数 10 wt.ppm H₂O 相当の水素を、誤差 15% (2) 程度で定量できるようにした。

水素のほか、炭素、窒素、ホウ素、ハロゲン元素など、揮発性成分を含むことで物質の性質が大きく変化することはよく知られている。そこで、水素の定量分析やその準備行程に若干の改良を加えて、炭素、ホウ素、ハロゲン元素の定量分析法を確立した。この分析法にしたがって、研究協力者のマルファット氏が高温高圧実験で合成した流紋岩ガラスの炭素・ホウ素含有量を定量したところ、酸性岩マグマの密度が、ホウ素や水の含有量によって大きく変化することが確認され、酸性岩マグマの噴火機構の理解に寄与することができた。

天然試料のリチウム同位体組成分析

最終年度に、天然試料の化学組成分析を重点的に行い、リチウム同位体分別と化学組成の多様性との関係を検討した。

分析試料は、北海道幌満カンラン岩体の斜長石レルゾライト、ハルツバーガイト、ダナイトである。岩石薄片を用いて、カンラン石、輝石、斜長石の、主要・微量元素濃度、含水量、リチウム同位体比を分析し、一部のカンラン石では、水・微量元素・リチウム同位体の高空間分解能多元素マップを作成した。その結果、幌満カンラン岩体には、表層物質との相互作用を経た部分と、水流体との同位体分別を経た部分が共存していること、また、水流体との間の同位体分別が進んでいるカンラン石の方が、やや含水量が高いことがわかった。

(2) 国内外における位置づけとインパクト
本研究によって得られた成果は、リチウム同位体が水流体との反応に敏感に応答すること、そして、その反応によってカンラン石に記録されたリチウム同位体組成は、地質学的時間スケールでマントルの高温条件にさらされても、静的な熱拡散ではほとんど変化しないことを示す。

水流体が関与する過程での移動性が高いというリチウム同位体の特性はよく知られているが、天然のカンラン石の含水量との相関という観点から、その特性を直接的に検証できたことは、国内外に例のない重要な成果である。

(3) 今後の展望

これまでの研究では、リチウムの拡散は速いため、高温条件下のマントルのリチウム同位体組成は比較的均質であろうと考えられる一方で、報告されるマントルカンラン岩などのリチウム同位体組成が多様であるという矛盾があった。本研究の成果は、多相間反応に伴う元素の再分配にリチウム同位体は敏感に応答するが、実質的には、リチウム単体で独立に拡散移動できないことを示唆している。地球の化学進化は本質的に不可逆であるから、最初期の大規模な溶融過程を除けば、現存する物質の解析を通じて、地球の進化を地質時代に遡って解読できる。地球を特徴付ける液相の水と密接に関係しながら挙動するリチウムについても、そのようなアプローチができることを示したという点で、この知見は重要である。

今後、様々な地質年代を記録したマントルカンラン岩中のカンラン石についてリチウム同位体の分析を進めていくことで、地球表層とマントルの化学分化が地球史を通じてどのように進んできたかを定量的に解読できると期待される。

また、マントル深部の超臨界流体が存在する領域では、元素分配や拡散に関する係数が大きく異なると考えられる。本研究の結果を踏まえ、より深部の超臨界流体が存在する条

件でも同様な検討を行うことで、沈み込み帯マントルにおけるリチウム同位体進化の全容を解明できると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者、連携研究者、研究協力者に下線)

[雑誌論文](計 1 件)

Malfait, J.W., Seifert, R., Petitgirard, S., Perrillat, J., Mezouar, M., Ota, T., Nakamura, E., Philippe, L., Sanchez-Valle, C., Supervolcano eruptions driven by melt buoyancy in large silicic magma chambers, *Nature Geoscience*, 7, 122-125. 2014. doi: 10.1038/ngeo2042. (査読有)

[その他]

ホームページ等

http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/jp/archive/?con=ac_yearlist&file=2014

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)研究協力者

ウィム・J・マルファット (WIM J. MALFAIT)
スイス連邦工科大学・地球化学研究所・上級
研究員