

MORB 気泡中のヘリウム・ハロゲン組成 Helium and halogen compositions in MORB vesicles

鹿児島 渉悟^{1*}; 高畑 直人¹; 佐野 有司¹
KAGOSHIMA, Takanori^{1*}; TAKAHATA, Naoto¹; SANO, Yuji¹

¹ 東京大学大気海洋研究所

¹ Atmosphere and Ocean Research Institute, University of Tokyo

ハロゲン元素の海底火山からの脱ガス様式はよく分かっていない。我々は海嶺からのハロゲンの放出量を制約するために MORB の気泡に含まれるヘリウム・ハロゲン組成を決定した。世界中の 8 か所 (東太平洋海嶺の 13oN-17oS; 大西洋中央海嶺の 15oN-37oN; 中央インド洋海嶺の 24-25oS) で採取された試料を NaOH または NH₃ 溶液中に投入し、液体窒素の温度で溶液を凍結させた状態で破碎して気泡中の揮発性物質を抽出した。そしてヘリウムの同位体組成を希ガス用質量分析計 VG-5400 で、フッ素・塩素の含有量をイオンクロマトグラフィー ICS2100 で測定した。さらにガラス部分のフッ素・塩素濃度を二次イオン質量分析計 NanoSIMS で測定した。

気泡中の ³He 濃度は $(4.5 \pm 2.1) \times 10^{-15}$ mol/g, F/³He 比と Cl/³He 比は $(1.4 \pm 0.5) \times 10^6$, $(2.9 \pm 0.6) \times 10^7$ と得られた。そしてこれらの比と既知の ³He 放出量 530 mol/y から、フッ素・塩素の放出量として $(7.1 \pm 2.8) \times 10^8$ mol/y, $(1.5 \pm 0.4) \times 10^{10}$ mol/y が得られた。これらは海嶺からの放出量の下限值として考えられる。なぜならばフッ素・塩素のガラス中含量は気泡中含量に対してそれぞれ 7000 倍以上, 100 倍以上であり、海洋地殻中のこれらの元素の一部が海洋中へと溶け出すだけで放出量が大きく上がってしまうからである。気泡中とガラス中の F/Cl 比の差はフッ素・塩素の気泡-ガラス間における分配係数の違いを反映しており、これらの元素の海嶺における脱ガス様式には大きな違いがあると考えられる。また MORB に対して希ガス化法 (中性子を照射して試料中のハロゲンを希ガスへと変換し、それらの希ガスの同位体分析を行うことで元のハロゲン組成を決定する手法) を行った研究 [1] の結果から、気泡中の Br/Cl 比と I/Cl 比は $(1.8 \pm 0.1) \times 10^{-3}$, $(5.4 \pm 0.1) \times 10^{-5}$ と計算された。これらの値は同研究で報告されている固体ガラス中の元素の存在比とほぼ同じであり、このことは海底の玄武岩質マグマにおける塩素・臭素・ヨウ素の気泡-ガラス間の分配係数が似ていることを示している。Br/Cl 比、I/Cl 比および本研究で得られた塩素の放出量を基に、臭素・ヨウ素の海嶺からの放出量は $(2.7 \pm 0.8) \times 10^7$ mol/y, $(8.3 \pm 2.4) \times 10^5$ mol/y と計算された。これらは ³He の放出量に対して間接的に規格化することで得られた初めての臭素・ヨウ素の海嶺における放出量の推定値であり、塩素と同じ理由で下限値であると考えられる。本研究の手法と希ガス化法とを組み合わせることで、同一試料を分析することで、ハロゲン元素の固体地球内部からの脱ガス様式・物質循環について新たな展望が得られるだろう。

参考文献: [1] Kendrick et al. (2012) GCA 81, 82-93.

キーワード: 中央海嶺玄武岩, ヘリウム, ハロゲン, 放出量, 物質循環

Keywords: Mid-ocean ridge basalt, Helium, Halogen, Flux, Geochemical cycle

生駒山地における白亜紀深成複合岩体のマグマプロセス Magmatic process of Cretaceous plutonic complex in Ikoma mountains, SW Japan

小泉 奈緒子^{1*}; 奥平 敬元¹; 小川 大介¹
KOIZUMI, Naoko^{1*}; OKUDAIRA, Takamoto¹; OGAWA, Daisuke¹

¹ 大阪市立大学 院理
¹ Osaka City University

生駒はんれい岩類は、大阪府と奈良県の県境に位置する生駒山地に分布する白亜紀の深成岩体で、本邦における最大規模の苦鉄質岩体である。生駒はんれい岩類には、野外における観察から周囲に分布する中間質岩類と成因的に密接な関係が認められる(生駒山地領家帯研究グループ, 1986 など)。このため、本研究ではこれらを生駒はんれい複合岩体として、岩石学的記載、全岩化学組成分析、鉱物化学組成分析を行い、そのマグマプロセスについて考察した。

生駒はんれい複合岩体はの岩相は、(1) 斜長石キュームレイト (Pl cumulate)、(2) 普通角閃石?斜長石キュームレイト (Hbl-Pl cumulate)、(3) 普通角閃石はんれいノーライト (Hbl gabbronorite) の3タイプに分けられる。Pl cumulate は中粒で、斜長石を集積鉱物として含み、それらの粒間には斜長石の他に角閃石や輝石などが見られる。Hbl-Pl cumulate は細粒で自形から半自形の斜長石および角閃石を集積鉱物とする。また、Hbl gabbronorite は細流から中粒で、Hbl-Pl cumulate から遷移的に変化する。

生駒はんれい複合岩体における全岩化学組成は、SiO₂ 含有量 44-63wt.% の組成範囲を示す。しかし、SiO₂ 含有量 50wt.% 前後を境として、SiO₂ < 50wt.% においては、他の主要および微量元素に対する SiO₂ 含有量の変化が小さいが、SiO₂ > 50wt.% では、SiO₂ 含有量は各成分と共に大きく変化する。Pl cumulate および Hbl-Pl cumulate は主に SiO₂ < 50wt.% の領域に含まれ、Hbl gabbronorite は主に SiO₂ > 50wt.% の領域に含まれる。

Pl cumulate に含まれる自形性の良い斜長石は、An₉₁₋₈₃ 付近に組成ピークを持ち、この斜長石の組成は、全岩化学組成における Pl cumulate のトレンドの端成分にほぼ一致する。また、斜長石のモード組成と全岩組成における CaO 含有量には相関が見られることから、このことから、Pl cumulate の組成トレンド形成においては斜長石の集積過程による寄与が示唆される。モデル計算を行った結果、SiO₂ 含有量約 50wt.% の組成を出発物質として、最大 70 % 程度の斜長石の集積によって全岩組成トレンドの再現が可能であることが明らかになった。Pl cumulate は岩体内でも標高の高い場所に分布しており、全岩組成における CaO 含有量と標高に弱いながらも正の相関が見られることから、マグマだまりにおける斜長石の集積場所を反映していると考えられる。一方で、Hbl-Pl cumulate および Hbl gabbronorite に含まれる斜長石は、バイモーダルな組成を示し、これらは An₇₀₋₇₅ 付近に最大のピークを、そして An₈₅₋₉₀ 付近に小さなピークを持つ。このことから、生駒はんれい複合岩体における斜長石の晶出には少なくとも2つの段階があったこと、そして、An に富む斜長石が集積した Pl cumulate の形成後に Hbl-Pl cumulate および Hbl gabbronorite が形成されたことが示唆される。しかし、Hbl-Pl cumulate については、角閃石と斜長石の集積作用のみで全岩組成トレンドを再現することは困難であり、その形成過程については更なる検討が必要である。

82Ma における生駒はんれい複合岩体の Sr 同位体初生値と SiO₂ 含有量の間には、弱い相関が認められる。このことから、生駒はんれい複合岩体の形成時に苦鉄質マグマと、より珪長質で Sr 同位体初生値の高い物質との混合があったことが示唆される。生駒はんれい複合岩体周辺には、同時代に活動した花崗岩類が分布しており、これらの岩体の全岩化学組成は、生駒はんれい複合岩体の SiO₂ > 50wt.% における組成トレンドの珪長質側の延長線上に位置する。しかし、モデル計算の結果、これらの岩体の Sr 同位体初生値は、混合の珪長質端成分として考えるには低すぎるということがわかった。従って、生駒はんれい複合岩体は、同時代の花崗岩類よりも高い Sr 同位体初生値を持つ地殻物質と混合していたと考えられる。

【文献】生駒山地領家帯研究グループ (1986) 地球科学, 40, 102?114.

キーワード: 領家帯, マグマプロセス, 結晶集積
Keywords: Ryoike belt, Magmatic process, cumulate, accumulation

阿蘇火山火砕流堆積物中のアパタイトの揮発性元素組成 Volatile compositions of apatite grains from pyroclastic flow deposits of Aso volcano

道久 真理絵^{1*}; 小木曾 哲¹
DOKYU, Marie^{1*}; KOGISO, Tetsu¹

¹ 京都大学人間・環境学研究所

¹ Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

本研究では、メルトインクルージョンの分析によりメルトの含水量が推定されている阿蘇火山火砕流堆積物中のアパタイトを分析し、アパタイトの OH 量とメルトの含水量との関係性について検討した。

地球の水は、表層や内部において生命活動やマントルダイナミクスなどに大きな影響を及ぼしている。そのような地球の水の起源の解明のためには、初期地球内部の水の量を明らかにすることが重要である。初期地球内部の水の量について知る手がかりとして、地球最古の鉱物である西オーストラリア・ジャックヒルズ変礫岩中のジルコンが包有する初生的なアパタイトがある。アパタイトはその結晶中に揮発性元素 (F, Cl, OH) を持つため、ジャックヒルズのアパタイト包有物から初期地球内部の水についての情報が得られることが期待される。しかし、アパタイトの OH 量からメルトの含水量を推定する際に必要となるアパタイト-メルト間の OH の分配についての知識は不十分であるため、これを明らかにすることを本研究の目的とする。

本研究の試料である阿蘇火山火砕流堆積物は、マフィック試料とシリシク試料があり、長石中のメルトインクルージョン組成の分析によって含水量はマフィックメルト>シリシクメルトであると推定されている。新たに試料からアパタイトを取り出して EPMA で分析した結果、1 試料中のアパタイトの Cl 濃度はほぼ一定である一方、F 濃度に幅があった。これは F と OH とが交換関係にあることを示している。また、アパタイトの OH 量とメルトの含水量は逆相関を示した。

この原因として、メルト中の Ca が F と化合物をつくり、アパタイトへの F の分配を妨げたということが考えられる (Mathez and Webster, 2005)。メルトの Ca 濃度はマフィック試料で約 3.34wt%，シリシク試料で約 1.44wt% であり、マフィックメルトの方が Ca 濃度が高かったため、F のアパタイトへの分配が強く阻害され、代わりに OH がアパタイトへ分配された可能性がある。

また、メルト組成を推定するために分析したメルトインクルージョンの含水量は、実際はメルト組成を反映していなかったということも考えられる。メルトインクルージョン中には気泡が多く存在し、気泡が多い試料ほど含水量は低いという傾向がみられる。すなわち、メルトインクルージョン中の水は気泡として抜けてしまっており、メルト組成よりも含水量を低く見積もっている可能性がある。また、斜長石の組成幅やメルト組成、温度から計算されたメルトの含水量はマフィック試料で 4.1-7.7wt%，シリシク試料で 4.1-5.7wt% で、マフィックメルトの方が含水量が多かったと見積もられている (Kaneko et al., 2007)。よって、実際はアパタイトの OH 量とメルトの含水量は正の相関関係である可能性がある。

1 試料中の F 濃度と OH 濃度に幅がある原因については、脱ガスに伴う F-OH の交換反応や結晶分化作用の進行によるメルト組成の変化を反映していると考えられる。

本研究の結果として、阿蘇火山火砕流堆積物中のアパタイトの OH 量とメルトの含水量は逆相関を示し、1 試料中の F 濃度と OH 濃度に幅があるということがわかった。今後メルトの含水量を推定したデータの信頼性や、メルト中の Ca やその他の元素がアパタイト-メルト間の揮発性元素分配に与える影響などを検討していく必要がある。

キーワード: アパタイト, 水, 揮発性元素, 初期地球, マグマ

Keywords: apatite, water, volatile component, the early Earth, magma

天然多結晶ダイヤモンド（カルボナド）のオスミウム同位体比測定の試み Measuring osmium isotopic composition of natural polycrystalline diamond (carbonado) and implications for its origin

白石 智子^{1*}; 仙田 量子²; 鍵 裕之¹; 角野 浩史¹; 鈴木 勝彦²

SHIRAISHI, Noriko^{1*}; SENDA, Ryoko²; KAGI, Hiroyuki¹; SUMINO, Hirochika¹; SUZUKI, Katsuhiko²

¹ 東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設, ² 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
¹Geochemical Research Center, Graduate School of Science, University of Tokyo, ²Institute for Research on Earth and Evolution, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

The origin of natural polycrystalline diamond, carbonado, has long been enigmatic. Carbonado is characterized as high porosity, no genetic relations to kimberlites, light carbon isotope ratio, and lack of mantle-derived mineral inclusions. Based on these observations, several hypotheses about the origin of carbonado have been proposed: transformation of subducted organic carbon into diamond in a cold slab (Robinson, 1978); shock metamorphism of organic carbon by meteorite impact (Smith and Dawson, 1985); radiation-induced diamond formation by spontaneous fission of uranium in crustal environment (Ozima *et al.*, 1991); formation in an interstellar environment (Garai *et al.*, 2006); crystallization from C-O-H fluid in cratonic upper mantle (Ishibashi *et al.*, 2012). However, no conclusive evidence has been provided to settle a controversy about the origin of carbonado. In this study, we first tried to measure Os isotopic composition of carbonados collected from placer deposits in the Central African Republic in order to identify its origin.

Natural samples have a wide variety of Os isotopic ratios, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, depending on their origin because ^{187}Re , the parent nuclide of radiogenic ^{187}Os , is a mildly incompatible element during mantle melting whereas Os is a strongly compatible element. $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio of upper continental crust ranges from 1.0 to 1.4 (Peucker-Ehrenbrink and Jahn, 2001), whereas that of primitive upper mantle is about 0.13 (Meisel *et al.*, 1996). Os isotopic ratio of the micro diamond crystal itself can reflect the environment where diamond grains crystallized. Carbonado is a porous aggregate of micrometer-size diamond crystals and original chemical characteristics of the grain boundaries could be heavily altered after the diamond growth.

This study was designed to determine Os isotopic ratios within diamond crystals of carbonados and in the grain boundaries separately. Two-step sample chemical leaching was carried out by Carius tube method (Shirey and Walker, 1995). First, carbonado samples were crushed to submillimeter grains and were sealed in a Carius tube with spike solutions and inverse aqua regia ($\text{HCl} + 3 \text{HNO}_3$). The solution was heated at 220 °C for 24 hours. This procedure was for extract Os in the grain boundaries. Second, the residue of solid samples was heated in a vacuum chamber to convert diamond to graphite. A graphitized sample was decomposed in acid solution in the same way as the first leaching process. The second process was to extract Os within diamond grains. Osmiums in the both solutions were purified with the solvent extraction (Cohen and Waters, 1996) and microdistillation (Roy-Barman, 1993). Osmium isotopic compositions of the samples were determined using thermal ionization mass spectrometry (TIMS). Blank levels of Carius tubes and inverse aqua regia solutions prepared from several chemical reagents were checked. As a result, a quartz glass tube was found to have the lowest blank level compared with other glass tubes made from borosilicate glass.

In the presentation, we will report preliminary results of Os isotopic ratios of the carbonado, which have the potential for a decisive evidence to close the debate on the origin of carbonado.

Keywords: carbonado, TIMS, Os isotope, diamond

ZnTiO₃ の高温高压相転移 High-pressure high-temperature phase transitions in ZnTiO₃

阿部 航平^{1*}; 糞谷 浩¹; 赤荻 正樹¹
ABE, Kohei^{1*}; KOJITANI, Hiroshi¹; AKAOGI, Masaki¹

¹ 学習院大学理学部

¹Department of Chemistry, Gakushuin University

ペロブスカイト型 MgSiO₃ は下部マントルの主要構成鉱物であると考えられている。MgSiO₃ は、22-24GPa、1400-1800 °C でイルメナイト型からペロブスカイト型に相転移する。イルメナイト型 MgSiO₃ のアナログ物質であるイルメナイト型 ZnTiO₃ は、約 20-25 GPa で ZnO + TiO₂ に分解する (Ito and Matsui, 1979)。しかし、その相関係は詳細に調べられていなかった。そこで、本研究では ZnTiO₃ の高温高压下での相関係を決定した。

出発物質のイルメナイト型 ZnTiO₃ は、ZnO と TiO₂ をモル比 1:1 で混合し、800 °C で 32 時間加熱することにより合成した。川井型 6-8 マルチアンビル高压発生装置を用い、出発試料を 13-35 GPa、1000-1400 °C の条件で 1-2 時間保持後、急冷回収した。回収した試料について、粉末 X 線回折法を用いて相の同定を行った。

15-20 GPa、1000-1400 °C で実験した回収試料は、LiNbO₃ 型構造であった。イルメナイト型と LiNbO₃ 型の相境界線は $P(\text{GPa}) = 19.9 - 0.0038T(\text{°C})$ と決定された。イルメナイト型 FeTiO₃ は、約 15 GPa 以上でペロブスカイト型に転移し、減圧過程で LiNbO₃ 型となり、イルメナイトとペロブスカイトの相境界線は負の勾配を持つ (Ming et al., 2006)。一般的に、イルメナイト型からペロブスカイト型への転移では 2 価陽イオンの配位数が 6 から 8 へ増加するため、正のエントロピー変化となる。このため、相境界線は負の勾配を持つ。一方、LiNbO₃ 型の 2 価陽イオンは 6 配位であり、仮に LiNbO₃ 型構造が安定だとしたとき、予想される相境界線の勾配は正となる。したがって、FeTiO₃ と同様に、ZnTiO₃ は高压下でペロブスカイト型であったものが、減圧過程で LiNbO₃ 型に転移したと考えられる。

約 20 GPa 以上で行われた実験の回収試料は、ウルツ鉱型 ZnO と α -PbO₂ 型 TiO₂ であった。ペロブスカイト型と ZnO+TiO₂ の相境界線は $P(\text{GPa}) = 9.5 + 0.010T(\text{°C})$ と決定された。ZnO は約 6 GPa でウルツ鉱型から塩化ナトリウム型に転移し (Kusaba et al., 1999)、TiO₂ は約 17 GPa で α -PbO₂ 型からバデレアイト型に転移する (Tang and Endo, 1993)。そのため、分解相の安定領域では、ZnO と TiO₂ はそれぞれ塩化ナトリウム型とバデレアイト型で存在すると考えられる。

キーワード: ZnTiO₃, LiNbO₃, ペロブスカイト, 高压

Keywords: ZnTiO₃, Perovskite, LiNbO₃, High pressure

Quantitative multi-element imaging of geological materials by femto-second LA-ICP-MS Quantitative multi-element imaging of geological materials by femto-second LA-ICP-MS

常 青^{1*}; 木村 純一¹

CHANG, Qing^{1*}; KIMURA, Jun-ichi¹

¹ 海洋研究開発機構

¹Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

Elemental mapping analysis of geological materials using X-ray related methods (EPMA, XRF) or SIMS suffers from insufficient sensitivity and poor quantification. LA-ICP-MS has advantages of high sensitivity and less matrix effect, therefore has been developed for elemental and isotopic imaging analyses over the last decade. However, quantification problem by this method remains unsolved because of the lack of a suitable sampling volume correction method and necessity of matrix-matched standard. This work presents multi-element imaging/mapping analysis of orthopyroxene and plagioclase minerals by femto-second LA-ICP-MS using a novel normalization process. Laser sampling volume is corrected for by analyzing ten major elements (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, FeO, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, and P₂O₅) followed by normalization of the analyzed total sum to 100 wt% to obtain correction factor. This correction method is free from any external analysis (e.g., EPMA) for at least one internal standard element (e.g. Ca), and can be applied for both spot and line scanning LA mode. This allows LA-ICP-MS method standalone and liberates from errors inherited from any local heterogeneity of the samples picked up differently by the different analytical techniques used. Use of USGS basalt glass as a standard eliminates matrix effect in the levels less than 10% RD for these silicate minerals. Two-dimensional elemental distribution images of 43 elements were acquired from 4-6 μm depth of the sample surface with a ~40 μm lateral resolution. An area of 500×500 μm can be scanned simultaneously for 43 elements in less than 2.3 hours. Trace elements in silicate minerals can be imaged at sub-ppm concentration level, while major elements were mapped at sub-percent concentration.

Key words: femto-second LA-ICP-MS, elemental mapping, minerals