

2005年度日本地球化学会奨励賞受賞記念論文

リチウム同位体分析手法の確立と 地球内物質循環に関する同位体地球化学的研究

西尾嘉朗*

(2006年3月6日受付, 2006年3月24日受理)

Lithium isotope research of geochemical cycle in the mantle using MC-ICP-MS technique

Yoshiro NISHIO*

* Kochi Institute for Core Sample Research
Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC)
Monobe B 200, Nankoku, Kochi 783-8502, Japan

The non-traditional lithium (Li) isotopic tracer has a great potential to provide a major breakthrough in the investigation of the material cycle in the terrestrial mantle. Using a developed multiple-collector ICP mass spectrometry method, we revealed Li isotopic systematics of mantle-derived samples. The main significance in our results is the finding of extremely low $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ values in several mantle-derived samples. Based on earlier results for eclogites, it had been proposed that subducted highly altered oceanic crust would have extremely low $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ values. The significantly low $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ values, however, had never been observed in any mantle-derived samples before our finding. We have also proposed that the enrichment of isotopically light Li may be general property of the enriched mantle type 1 end-member component (EM 1). In this scenario, the Li in the EM 1 source mainly originates from Li in the highly altered basalt of the uppermost part of subducted oceanic crust. Thus, the Li isotopic signature is sensitive to the degree of alteration experienced by the basaltic crust and can thus be used to distinguish what part of the basaltic crust was recycled.

Key words: lithium isotope, multiple-collector ICP-MS, mantle, EM; HIMU, altered oceanic crust, dehydration

1. はじめに

地球マントルの物質循環系の知見を深める事は固体地球の化学進化の解明につながる。プレートと共に地球内部に沈み込んだ表層物質の追跡には、ストロンチウム (Sr)・ネオジウム (Nd)・鉛 (Pb) といった放射性核種を含む同位体比が伝統的に用いられてきた。近年、これまで報告が限られていたリチウム (Li) 同位体比が、この地球内物質循環学分野に新しい知見をもた

らすツールとなる可能性が指摘されている (Zack *et al.*, 2003; Nishio *et al.*, 2004)。Zack *et al.* (2003) は、沈み込んだ海洋地殻の類推物と考えられるエクロジャイト試料の中に異常に軽い Li 同位体組成を発見した。さらに Nishio *et al.* (2004) では、マントル起源の試料の中に異常に軽い Li 同位体組成を持つ試料が存在する事を初めて報告した。本稿では著者がこれまで最も興奮した研究の一つとして、この異常に軽い Li 同位体組成を持つマントル起源試料の発見と地球内物質循環研究分野に与える意義を中心に紹介する。

* 独立行政法人海洋研究開発機構高知コア研究所
〒783 8502 高知県南国市物部乙200
高知大学海洋コア総合研究センター内

2. Li 同位体トレーサーの特徴

本章では Li 同位体トレーサーの特徴を地球内物質循環に関わってくる部分を簡単に説明する。様々な Li 同位体地球化学研究の詳細については Tomascak (2004) や Moriguti *et al.* (1993) が詳しいので参照されたい。また、地球内部物質循環分野における最近の Li 同位体研究は Elliott *et al.* (2004) で包括的にまとめられているので併せて参照されたい。

Li の 2 つの安定同位体 (${}^6\text{Li}=7.5\%$, ${}^7\text{Li}=92.5\%$) の間の大きな相対質量差から、Li が表層環境下で動く際に大きな同位体分別が起きる。Li の適度に水に溶けやすい性質から、Li 同位体は変質・風化・脱水といった水・岩石間の相互作用の指標として用いられる。Fig. 1 に地球内物質循環研究の議論で関わる試料の Li 同位体組成を示す。一般に分析試料の Li 同位体組成は標準試料である L-SVEC の ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比からそれを千分率 (‰) 単位を用いて ${}^7\text{Li}$ 値で表される (${}^7\text{Li} = [({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{sample}} / ({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{L-SVEC standard}} - 1] \times 1000$)。

海水に溶存する Li の滞留時間は 150 ~ 300 万年 (Stoffyn-Egli and Mackenzie, 1984; Huh *et al.*, 1998) と長いことから、海水の Li 同位体組成は均質であると考えられている。実際に Chan and Edmond (1988) は、太平洋と大西洋のそれぞれの浅海と深海で Li 同位体組成に有意な違いがないことを報告した。この報告以降、海水は重い Li 同位体組成 (高 ${}^7\text{Li}$ 値) の標準試料として用いられている。海水の ${}^7\text{Li}$ 値 (約 +30‰) に比べると、新鮮な中央海嶺玄武岩 (MORB) の ${}^7\text{Li}$ 値 (+1.5‰ ~ +6.5‰) は低い (Chan *et al.*, 1992; Moriguti and Nakamura, 1998b; Tomascak and Langmuir, 1999; Nishio *et al.*, 2002; Elliott *et al.*, 2003)。新鮮な MORB の Li 濃度は 5 ~ 6 ppm (Ryan and Langmuir, 1987) であるが、MORB が海洋底のような低温環境で変質が進むと、この Li 濃度と共に ${}^7\text{Li}$ 値は高くなる；この時、変質 MORB 端成分の ${}^7\text{Li}$ 値と Li 濃度はそれぞれ +14‰ と >75 ppm である (Chan *et al.*, 1992)。これは MORB の海洋底変質が進行すると共に作られる新しい低温 (粘土) 鉱物に海水中の Li が取り込まれていくからだと考えられている (Stoffyn-Egli and Mackenzie, 1984)。

地球表層物質とマンツルの Li 同位体組成が異なる点を利用して、地球内物質循環研究分野では Li 同位体は再循環した地球表層物質のトレーサーとして用い

られる。ここで、Li は安定同位体の比であるため、よく確立している Sr や Nd や Pb といった放射性核種を含む同位体トレーサーとは異なり、親娘核種の分別や時間経過の影響を受けない。また、同じく地球表層物質の安定同位体トレーサーとしてよく確立している酸素 (O) では再循環物質とマンツルではほぼ同じ含有量であるのに対して、Li ではマンツルに比べて再循環物質は約 10 倍多い。この観点から Li 同位体は O 同位体と比べてより高感度の再循環物質トレーサーであることが期待される。一方、Li 同位体トレーサーを使うにあたって注意すべきことは、地表での変質の影響である。変質は特に古い試料の Li 同位体の研究では深刻な問題となる。Chan and Frey (2003) ではハワイの比較的古い火山岩の ${}^7\text{Li}$ 値を報告するにあたって、同時に測定した K/Rb 比から測定した火山岩の変質程度の低い試料を推測している。

3. 著者が Li 同位体研究に着手した経緯

Li 同位体研究に関わる以前には、著者は修士・博士研究として火山性ガスの炭素・窒素・希ガスといった親気元素の同位体を用いて地球内部の炭素循環の研究に取り組んできた (Nishio *et al.*, 1995; Nishio *et al.*, 1998; Sano *et al.*, 1998a; Sano *et al.*, 1998c; Sano *et al.*, 1998b; Takahata *et al.*, 1998; Nishio *et al.*, 1999; Sano *et al.*, 1999; Sano *et al.*, 2001; Takahata *et al.*, 2003)。特に海洋底火山岩のデータから地球内部の炭素循環を議論した一連の研究成果の概略は、Nishio and Sano (2000) でまとめている。著者はこの研究を通して、同一試料の親気元素と Sr・Nd といった元素同位体を分析するマルチトレーサーの手法で物質循環を議論する必要性を感じるようになった。その同じ頃、東大地震研の中井研に同位体分析の最新装置が導入されることを知り、ポスドクで受け入れをお願いした。そして中井研に導入された最新の分析装置こそが、日本での導入は 2 例目となるマルチコレクター ICP 質量分析装置 (以後 MC-ICP-MS) であった。この MC-ICP-MS 装置の長所を生かして、海洋底火山岩試料を用いた新しい研究ができないかと中井助教授と相談して選んだテーマが Li 同位体研究であった。

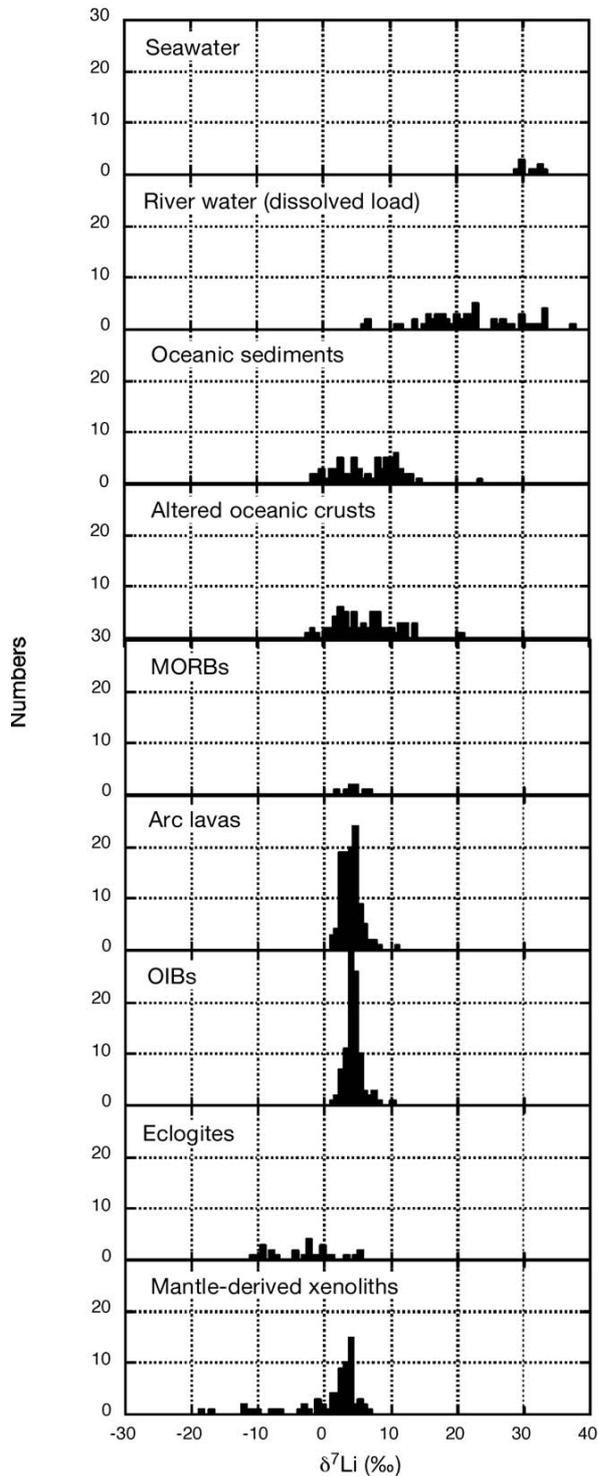


Fig. 1 Histogram of Li isotopic compositions of samples related to the material cycle in the mantle. Data sources: seawater (Chan and Edmond, 1988; Youand Chan, 1996; Moriguti and Nakamura, 1998a; Tomascak *et al.*, 1999a; James and Palmer, 2000; Nishio and Nakai, 2002; Pistiner and Henderson, 2003; Bouman *et al.*, 2004; Jeffcoate *et al.*, 2004), river water (Huh *et al.*, 1998; Huh *et al.*, 2001), oceanic sediments (Chan *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 1998; Chan *et al.*, 1999; Chan and Kastner, 2000; Bouman *et al.*, 2004), altered oceanic crust (Chan *et al.*, 1992; Chan *et al.*, 2002; Bouman *et al.*, 2004), MORBs (Chan *et al.*, 1992; Moriguti and Nakamura, 1998b), arc lavas (Moriguti and Nakamura, 1998b; Tomascak *et al.*, 2000; Chan *et al.*, 2002; Tomascak *et al.*, 2002; Leeman *et al.*, 2004; Moriguti *et al.*, 2004), OIBs (Tomascak *et al.*, 1999b; Chan and Frey, 2003; Ryan and Kyle, 2004; Nishio *et al.*, 2005), eclogites (Zack *et al.*, 2003), and mantle-derived xenoliths (Nishio *et al.*, 2004; Seitz *et al.*, 2004; Magna *et al.*, 2006).

4 . MC-ICP-MS を用いた高精度 Li 同位体分析

4.1 Li 同位体分析の歴史

MC-ICP-MS 装置を用いた高精度 Li 同位体分析

が初めて報告されたのは1999年のことである (Tomascak *et al.*, 1999a)。それ以前はTIMS装置を用いて高精度 Li 同位体分析が専ら行われていたが、著者が本研究を開始した1999年までにTIMSで分析した Li 同位体比を用いての地球内物質循環研究に関

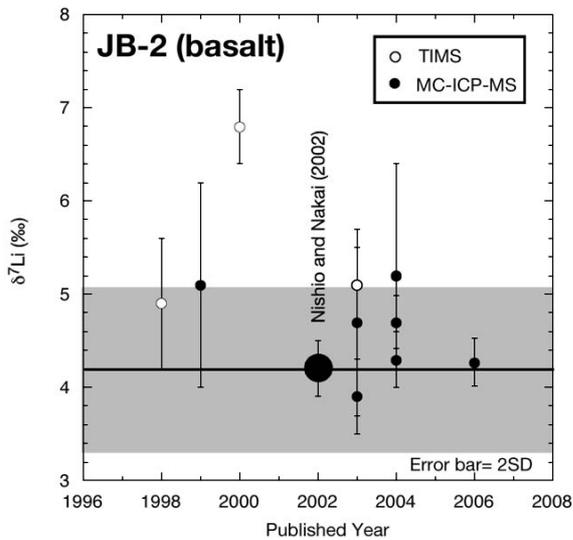


Fig. 2 Reported Li isotopic compositions of standard igneous rock (JB 2) together with published years. The reproducibilities (2 σ) of replicate analyses for JB 2 are shown as error bars. The ^7Li data determined by many other laboratories agree with our ^7Li data (Nishio and Nakai, 2002) within analytical error (2 σ) that is shown as shade. Analytical error of the author's ^7Li data was estimated from all results (the reproducibilities of Li standard solution, reference water and rock samples, and the examinations using synthetic solution) (Nishio and Nakai, 2002).

する報告は非常に限られていた。MC-ICP-MS 技術は TIMS 技術と比べて簡便・迅速な高精度 Li 同位体測定が可能であり、MC-ICP-MS 法を中心として Li 同位体を用いた地球内物質循環研究の発表数は急速に増加している。Fig. 2 はこれまで報告された火山岩標準試料 (JB 2) の Li 同位体比であるが、この図からも MC-ICP-MS を用いて測定された火山岩標準試料データが近年多数報告されていることが分かる。著者の研究グループでは、この MC-ICP-MS 装置を用いた高精度 Li 同位体分析としては 2 例目となる論文を 2002 年に発表した (Nishio and Nakai, 2002)。

4.2 MC-ICP-MS 装置による高精度 Li 同位体分析の簡易迅速化

TIMS 装置や MC-ICP-MS 装置で Li 同位体を測定する前には、試料から Li を分離精製する必要がある。もし Li 以外の元素が分離不十分で有意に残っていると TIMS・MC-ICP-MS のどちらの装置でも真値

でない Li 同位体比で測定される (以後、マトリックス効果と呼ぶ)。Li の分離精製には陽イオン交換樹脂を用いてのカラム分離が行われるが、このカラム分離の際に Li は軽元素であるため大きな同位体分別が起きる。具体的には、カラム分離の際に最初に溶出される Li ほど重い Li 同位体に富み (高 ^7Li)、最後に溶出される Li ほど軽い Li 同位体に富む (低 ^7Li)。例えば全 Li 量の 1% の Li を回収し損なっただけで、本当の値より 0.4‰ 異なった ^7Li 値で測定される (Jeffcoate *et al.*, 2004)。この理由で、Li 同位体分析のためには Li を 100% 回収しながら他の元素から分離しなければならない。しかし、火山岩をはじめとする多くの試料で主成分である Na と Li は陽イオン交換で極めて似た挙動を取るため、Li を 100% 回収しながら Na を十分に分離することは極めて困難となる。Moriguti and Nakamura (1998a) はこの問題に対処するために 4 段階のカラム分離を行った後に TIMS で分析することで高精度 Li 同位体測定を行っている。このように TIMS 装置で高精度 Li 同位体分析を行うために高度な技術と長い分析時間が必要であった。

TIMS 分析と比べて、MC-ICP-MS 分析ではより少量の Li で高精度 Li 同位体分析が可能である。TIMS 分析では信頼性の高い ^7Li 値を得るには 250 ng 以上の Li が必要 (Moriguti and Nakamura, 1998a) であったのに対して、最新の MC-ICP-MS 装置 (Neptune, Thermo-Finnigan) ではわずか 2 ng の Li 量で高精度 Li 同位体測定が可能となっている (Jeffcoate *et al.*, 2004)。このより少ない Li 量で高精度同位体分析を可能とする MC-ICP-MS 技術は、特にカンラン岩や隕石や炭酸塩といった Li に乏しい試料 (多くが 2 ppm Li 以下) の分析に能力を発揮する。もう 1 つの MC-ICP-MS の長所として、Li 同位体分析時のマトリックス効果が TIMS と比べて小さいことがあげられる。例えば Li の 10 倍の Na が共存している溶液の Li 同位体比を TIMS で測定すると本来の ^7Li 値より 12‰ も低くなるが (Hoefs and Sywall, 1997)、MC-ICP-MS の場合は約 2‰ 程度ですむ (Jeffcoate *et al.*, 2004)。つまり、TIMS 分析時ほどに Li を完全に分離精製しなくても、MC-ICP-MS 装置では高精度同位体分析が可能である。

4.3 著者のグループによる MC-ICP-MS を用いた高精度 Li 同位体分析手法の確立

MC-ICP-MS 装置を用いた微量 Li (~40 ng) の高

精度 Li 同位体分析 ($\pm 1.1\%$, 2) に関する初めての論文は, Tomascak *et al.* (1999a) によって報告された。続いて Nishio and Nakai (2002) では第二世代 MC-ICP-MS となる IsoProbe (GV Instrument) を用いて, 微量 Li (~ 45 ng) の Li をさらに高精度 ($\pm 0.8\%$, 2) で測定することに成功した。Nishio and Nakai (2002) では, 様々なテストの中でも最も再現性が悪かった Li 標準溶液 (約 +15%) の長期に渡っての再現性を分析誤差として用いている (Nishio and Nakai, 2002)。例えば火山岩標準試料の JB 2 の繰り返し再現性 $\pm 0.3\%$ (2, n = 5) は, 定義した分析誤差 ($\pm 0.8\%$, 2) より十分に小さい (Fig. 2)。この Nishio and Nakai (2002) の分析手法の論文では, 分析値の確度 (accuracy) の評価を他の研究とは異なる手法で追求している。多くの分析手法の論文が標準試料の分析値をもって accuracy の評価を行っている。しかし, Fig. 2 のように Nishio and Nakai (2002) の研究以前に報告されていた火山岩標準試料の Li 同位体比は数が限られていたため, 元素標準試薬を調合することで模造した火山岩の主成分組成を持つ溶液に同位体比が既知の Li を添加した後に, 確立した分析手法で正しい Li 同位体比が誤差内で測定できる事を確認している。余談ではあるが, 著者の研究グループでは正しい Li 同位体比で測定できるようになるまでかなりの時間を費やした。

Nishio and Nakai (2002) 以前には 3 データしか報告されていなかった火山岩標準試料の JB 2 の Li 同位体組成も, 現在まで 11 データが報告されているが, Nishio and Nakai (2002) が報告した JB 2 の ^7Li 値は, 他の研究室から出された多くの報告値と誤差内 ($\pm 0.8\%$, 2) で一致する (Fig. 2)。

5. マントル起源の試料の Li 同位体組成

5.1 火山岩試料

Li はマグマプロセスでは適度な液相濃集元素としてふるまうが (Brenan *et al.*, 1998), 部分熔融やマグマ内での結晶分化といった高温で Li が動く際には有意な (% レベル) Li 同位体分別は起きないと, 天然の火山岩試料の分析結果より推定されている (Tomascak *et al.*, 1999b)。この観点から, 火山岩の Li 同位体組成は, その火山岩マグマの源 (ソース) となった固体マントルの Li 同位体組成として議論される。

島弧火山岩 (Arc volcanic rock) といったプレート

収束域の火山岩の Li 同位体は, マントル起源の試料の中でも比較的よく研究調査されている (Moriguti and Nakamura, 1998b; Tomascak *et al.*, 2000; Chan *et al.*, 2002; Tomascak *et al.*, 2002; Leeman *et al.*, 2004; Moriguti *et al.*, 2004) (Fig. 1)。それらの中でも最初の論文である Moriguti and Nakamura (1998b) は, 日本の伊豆島弧の火山岩のホウ素(B)といった水を主体とした流体によって移動しやすい元素の濃度の増加と共に, ^7Li 値が +1.1% から +7.6% まで高くなることを明らかにした。Moriguti and Nakamura (1998b) では, この島弧火山岩中の ^7Li 値を高くする成分は MORB より高い ^7Li 値を持つ変質海洋地殻の寄与であるとして説明している (Moriguti and Nakamura, 1998b)。しかし近年の Li 同位体データの蓄積によって, MORB より有意に高い ^7Li 値が観察される島弧火山岩はむしろまれであるということが明らかになってきた (Tomascak *et al.*, 2002; Leeman *et al.*, 2004; Moriguti *et al.*, 2004) (Fig. 1)。

次に地球内物質循環研究でも最も基本となるデータを与えてくれる MORB 試料であるが, これまで報告された MORB の Li 同位体データは限られている (Fig. 1)。近年, Elliott *et al.* (2003) は東太平洋海膨 (East Pacific Rise) の MORB の ^7Li 値が +2.7 から +6.0% と, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比や La/Sm 比と共に増加することを明らかにした。つまり, N-MORB と比べて E-MORB の ^7Li 値は高い。この結果は, 枯渇マントル (Depleted Mantle, 以後 DM) 成分の Li 同位体組成を推定する際には MORB の中でも N-MORB のデータを用いなければならないことを意味する。また, MORB は海底で海水との接触に伴う低温変質が進むと ^7Li 値は高くなる。よって, Nishio *et al.* (2002) は, MORB 試料の中でも最も変質の少ない部分である枕状溶岩の縁辺部に発達した急冷ガラスの Li 同位体組成と共に La/Sm 比を測定している。そこで得られた新鮮な N-MORB の ^7Li 値 ($+3.2 \pm 1.4\%$, 2) を Nishio *et al.* (2004; 2005) では, マントルの DM 成分の ^7Li 値として用いて議論している。

海洋島玄武岩 (OIB) で報告されている Li 同位体研究の多くはハワイ諸島の試料である (Tomascak *et al.*, 1999b; James and Palmer, 2000; Chan and Frey, 2003; Pistiner and Henderson, 2003; Kobayashi *et al.*, 2004)。ハワイ諸島以外の OIB の Li 同位体データが論文として報告されはじめたのは 2004 年以降であ

る (Ryan and Kyle, 2004; Nishio *et al.*, 2005)。この海洋島玄武岩 (OIB) の Sr や Nd や Pb 同位体組成の変動を説明するために、少なくとも4つのマントル成分 (DM, HIMU, EM1, EM2) の存在が提案されている (Zindler and Hart, 1986など)。最近報告されたフレンチ・ポリネシアの Mangaia・Rurutu・Tubuai や St. Helena といった HIMU マントル成分に卓越している OIB の ^7Li 値 (+5‰~+7‰) は、N-MORB の ^7Li 値 (+3‰) よりやや高い (Ryan and Kyle, 2004; Nishio *et al.*, 2005)。加えて、Nishio *et al.* (2005) ではフレンチ・ポリネシアの OIB の ^7Li 値から、EM2 端成分も HIMU 端成分同様に新鮮な N-MORB より ^7Li 値が高いことを指摘している。

5.2 マントルカンラン岩試料

Nishio *et al.* (2004) では、マントルゼノリスの単斜輝石 (CPX) の中に異常に低い ^7Li 値 (最も低くて -17‰) を発見した。沈み込んだ海洋地殻のアナログ物質と考えられるエクロジヤイト試料中に発見された異常に低い ^7Li 値は、海洋地殻の再循環によってマントル起源の試料からも発見されることが期待されていた (Zack *et al.*, 2003)。しかし、Nishio *et al.* (2004) の研究以前の火山岩を中心とした調査研究では、有意に低い ^7Li 値はマントル起源の試料からは見つかっていなかった。マントルゼノリスは火山岩中のカンラン岩包有物であり、マグマが地下深部から上昇してくる際に取り込んだマグマの通り道に存在したマントル物質だと考えられている。火山岩試料が広範囲のマントルの平均的な情報を与えてくれるのに対して、マントルゼノリスのようなマントルカンラン岩試料はマントルの局所的な情報を与えてくれる。マントルゼノリス以外に現在手に入れることができるマントル物質としては、地殻変動によってマントル物質が地表に岩体として露出している造山帯カンラン岩や海洋底カンラン岩があるが、一般に受けた変質の程度は大きい。Li 同位体比は変質の影響を受けやすい事を考慮すると、マントルゼノリス試料はマントルの Li 同位体組成に関してマントルカンラン岩試料の中でも質の高いデータを提供してくれることが期待される。このようなマントルゼノリスの Li 同位体組成のデータは、Nishio *et al.* (2004) の研究以前は報告されていなかった。その主たる理由は、火山岩 (約 5 ppm Li) と比べてカンラン岩質試料は通常は約 1 ppm と Li に乏しかったからである。

Nishio *et al.* (2004) の研究の中で、著しく低い ^7Li 値を持つマントルゼノリスが見つかったのは極東ロシアの Sveyagin・Ennokentiev・Fevralsky (-17.1‰~-3.1‰) や西南日本の Kurose・Takashima (-6.6‰~-12.2‰) といった場所から採取された試料である。一方、Nishio *et al.* (2004) で測定された東北日本の Ichino-megata (+4.2‰~+6.8‰) や南東オーストラリアの Bullenmerri (+5.0‰~+6.0‰) のマントルゼノリス試料は火山岩ではよく見られる正の ^7Li 値であった。その後、様々な場所で採取されたマントルゼノリスの Li 同位体組成の報告例は増えてきている (Seitz *et al.*, 2004; Rudnick and Ionov, 2005; Magna *et al.*, 2006)。Rudnick and Ionov (2005) では、Nishio *et al.* (2004) が分析した試料の採取地点とは異なる極東ロシア域のマントルゼノリスの CPX が著しく低い ^7Li 値 (-6‰~-14‰) を持つことを報告した。しかし、Vitim (Baikal 湖付近・Siberia)・Dreiser Weiher (Eifel, Germany)・Atsagin-Duch・Tariat (Mongolia)・San Carlos (Arizona, USA)・Kilbourne Hole (New Mexico, USA) といった場所から採取されたマントルゼノリス (CPX も含めて) の ^7Li 値は、ありふれた正の値である (Seitz *et al.*, 2004; Magna *et al.*, 2006)。このように、著しく低い ^7Li 値が見ついているのは、現在までに極東ロシアと西南日本のマントルゼノリス試料のみである。

6. 著しく軽い Li 同位体組成を持つマントル成分の特徴

Nishio *et al.* (2004) では、マントルゼノリス (CPX) の Li 同位体に加えて同時に Sr と Nd 同位体比も測定している。Fig. 3a と Fig. 3b にそれぞれマントルゼノリス (CPX) の $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ - ^7Li と $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - ^7Li の関係を示す。火山岩でよく見られるような正の ^7Li 値を持つマントルゼノリス試料の中でも、Bullenmerri (南東オーストラリア) の試料は $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比 (0.51224~0.51297) や $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比 (0.7027~0.7098) が幅広く変動するにも関わらず ^7Li 値はほぼ一定 (+5‰~+6‰) であった (Nishio *et al.*, 2004)。一方、著しく低い ^7Li 値を持つ試料のうち極東ロシアの Sikhote-Alin 地域 (Sveyagin と Ennokentiev) のマントルゼノリス (CPX) には、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比が低く $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比が高い試料ほど ^7Li 値が低くなる傾向が見られた (Nishio *et al.*, 2004)。

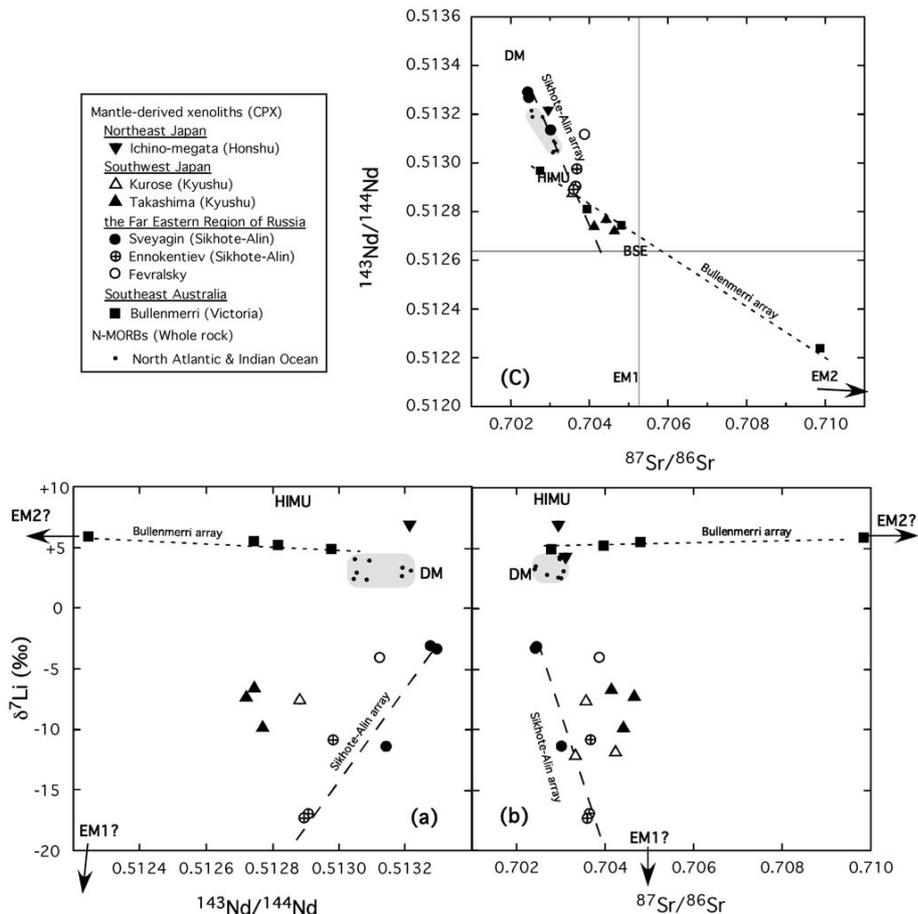


Fig. 3 Correlation diagrams between (a) ^7Li values and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, (b) ^7Li and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, and (c) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of mantle-derived ultramafic xenoliths (CPXs) (Nishio *et al.*, 2004). Li-Sr-Nd isotopic compositions of mantle reservoirs (DM, HIMU, EM 1, and EM 2) are given in Zindler and Hart(1986), Nishio *et al.* (2002; 2004; 2005). The short-dashed and long-dashed lines are best-fit regression lines of the Bullenmerri and the Sikhote-Alin samples, respectively. Correlations are observed in the Sikhote-Alin (Sveyagin and Ennokentiev) data; the ^7Li is positively correlated with $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Fig. 3a), and negatively correlated with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Fig. 3b). In contrast to this, the ^7Li values of the Bullenmerri samples are essentially constant, whereas their $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios vary widely (Figs. 3a and 3b). The Sr-Nd isotopic array of Sikhote-Alin (Sveyagin and Ennokentiev) also differs from that of Bullenmerri (Fig. 3c). Both arrays show decrease of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios with the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios increase, although the Sikhote-Alin array shows faster decrease than the Bullenmerri arrays and the extension of both arrays lead to EM 1 and EM 2 end-member, respectively (Fig. 3c). The distributions of N-MORB data (MORBs which have chondrite-normalized La/Sm ratios are less than 1) are shown as shade. The N-MORB data are from Nishio's unpublished data.

(Figs. 3a・3b) Nishio *et al.* (2004) では, Bullenmerri (南東オーストラリア) と Sikhote-Alin (極

東ロシア) のデータから見つかった ^7Li 値と Sr-Nd 同位体組成との間の相関関係は, 高い $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ と低

い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比を持つ枯渇マントル(DM)的成分と非DM的成分の2成分混合の結果であると考えた。この時, Bullenmerri(南東オーストラリア)試料の非DM成分は+6‰程度の正の ^7Li 値を持つものに対して, Sikhote-Alin(極東ロシア)試料の非DM成分は-17‰以下の著しく低い ^7Li 値を持つ(Nishio *et al.*, 2004)(Figs. 3a・3b)

さらに Nishio *et al.* (2004) では, Bullenmerri(南東オーストラリア)と Sikhote-Alin(極東ロシア)の Sr-Nd 同位体トレンドの傾きが異なることに注目した(Fig. 3c)。この Bullenmerri 試料と Sikhote-Alin 試料の Sr-Nd 同位体図上でのトレンドの傾きの違いは, 2成分混合の端成分のうち Enrich した Sr-Nd 同位体組成を持つ非DM成分が, 前者では EM2 的であるのに対して後者は EM1 的であることに由来する可能性を指摘した(Nishio *et al.*, 2004)(Fig. 3c)。この観点から, -17‰以下と著しく低い ^7Li 値が EM1 マントル成分の特徴だとする説を Nishio *et al.* (2004) では提案している。その後, Kobayashi *et al.* (2004) は EM1 成分の関与がこれまで

指摘されている Koolau OIBs 中のメルトインクルージョンが著しく低い ^7Li 値だということを報告した。しかし, 著しく低い ^7Li 値が EM1 マントル成分の一般的な特徴であるかについての最終的な結論は, Pitcairn 島火山岩といった EM1 成分に卓越した OIB の Li 同位体研究が進むまで待たれる。

7. 著しく軽い Li 同位体組成を持つマントル成分の起源

7.1 エクロジヤイト

Zack *et al.* (2003) では, エクロジヤイト試料で見つかった著しく低い ^7Li 値は, 変質している海洋地殻がプレート収束域を通して地球内部に沈み込む過程で脱水することで獲得したとして説明した。この Zack *et al.* (2003) の論文では, 様々な程度に海洋底変質を受けた海洋地殻が沈み込み脱水後に獲得するであろう Li 同位体組成が計算されている(Fig. 4)。まず, 新鮮な MORB が海洋底変質を受けると Li 濃度と共に ^7Li 値が増加する。その後, このような変質した海洋地殻が沈み込む際に低温で脱水が起きると,

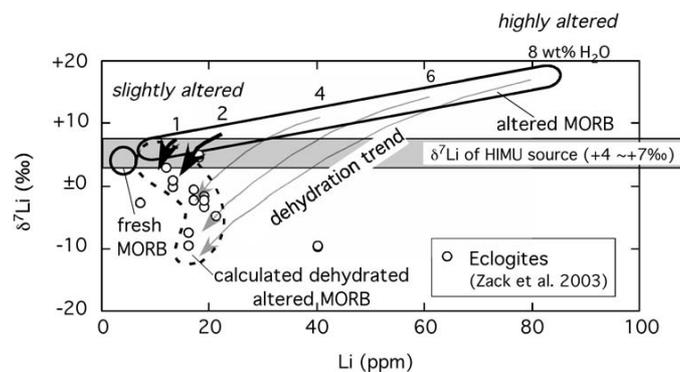


Fig. 4 The diagram shows the Li isotopic fractionation model proposed by Zack *et al.* (2003). Whole-rock Li data of the Trescolmen eclogites are from Zack *et al.* (2003). Also shown is the field for fresh MORB (Chan *et al.*, 1992; Moriguti and Nakamura, 1998b; Nishio *et al.*, 2002) and MORB altered at low temperatures (Chan *et al.*, 1992). Numbers next to the altered-MORB field are the approximate wt% of H₂O bound at interlayer sites of clays at the corresponding Li concentration (Donnelly *et al.*, 1980). This diagram indicates that the ^7Li value of highly altered basalt becomes lower following dehydration, compared with that of slightly altered basalt (Zack *et al.*, 2003). Considering that the ^7Li values of the Polynesian HIMU OIBs are never lower than those of N-MORBs, Nishio *et al.* (2005) excluded the highly altered portion of the oceanic crust as the origin of HIMU source. Therefore, Nishio *et al.* (2005) proposed that the Polynesian HIMU source originates from the relatively less-altered portion underlying the highly altered oceanic crust.

同位体分別によって高い ^7Li 値を持つ流体がスラブから脱水していくことが予想される。これはシリケート中の Li の方が水流体中の Li と比べて高い配位数を取るからである。一般に高い配位数を取れるサイトに軽い同位体が入りやすい (Oi *et al.*, 1989)。高い ^7Li 値を持つ流体が脱水している可能性については、Costa Rica 沈み込み帯のデコルマ流体 [$+22\%$ (Chan and Kastner, 2000)] や蛇紋岩ダイアピル [$+11\%$ (Benton *et al.*, 1999)] といった天然試料の観察事実と調和的である。また、最近の高圧実験からも、脱水する流体に重い Li 同位体が富むことが支持されている (Wunder *et al.*, 2006)。一方、脱水が進行すると共にスラブの ^7Li 値は低くなる (Zack *et al.*, 2003)。ここで、同じ変質した海洋地殻でも、強く変質した部分 (海洋地殻最上部層) は脱水可能な水の含有量が多いため、脱水後には ^7Li 値が著しく低くなる。一方、あまり変質が進んでいない部分 (最上部層以外の海洋地殻) は、脱水後には ^7Li 値があまり低くならないことが Zack *et al.* (2003) のモデルから予測される (Fig. 4)。

7.2 EM1

マントルに少なくとも4つあるとされる端成分の中でも、HIMU マントル成分の起源は、地球内部に沈み込む際の脱水によって U と比べて Pb が選択的に抜けた海洋地殻が関わっているとする説が最も受け入れられている。しかし、フレンチ・ポリネシア (Nishio *et al.* 2005) や St. Helena (Ryan and Kyle, 2004) の HIMU 成分に卓越した OIB の分析結果は、HIMU マントル成分は DM 成分と比べての ^7Li 値が決して低くはないことを指示する。この Li 同位体の結果を基に、Nishio *et al.* (2005) では HIMU 成分の起源は沈み込んだ海洋地殻でも強変質している最上部層以外の部分であることを指摘した (Fig. 4)。代わって、Nishio *et al.* (2004) ではマントルゼノリスの測定結果から、EM1 成分の起源が強変質している最上部層である説を提案した。この Nishio *et al.* (2004; 2005) のモデルでは、HIMU と EM1 の起源をそれぞれ同じ海洋地殻の変質程度の異なる部分で説明している。これまで EM1 成分は他のマントル成分と比べると理解が進んでおらず、その起原に関して研究者の間に統一した見解は出るに至っていない。これは地球内物質循環研究ではよく用いられる Sr-Nd-Pb 同位体トレーサーが、4つのマントル成分でも EM1 の検出には感度がそれほど良くなかった事が原因の1

つであろう。代わって、これまであまりなじみのなかった Li 同位体が EM1 成分の検出に関して高感度なトレーサーとなるかもしれない。

8. Li と B 同位体トレーサーの違い

再循環した海洋地殻成分のトレーサーとして、ホウ素(B)の同位体は Li 同位体研究に先駆けて行われてきた (Chaussidon and Jambon, 1994; Ishikawa and Nakamura, 1994など)。脱水に伴う同位体分別に関しては、同じ温度であればホウ素(B)の方が Li より大きい事を高圧実験の結果は指示する (Wunder *et al.*, 2006)。しかし、B は非常に流体に入りやすい元素であり前弧での脱水でスラブからほとんど抜けてしまう (Ryan *et al.*, 1996; Kopf and Deyhle, 2002)。そのため、全マントルの再循環海洋地殻成分のトレーサーとしては、Li 同位体の方が B 同位体より高感度となる事が期待される。

最後に、Li が B の同位体より再循環した海洋地殻成分の検出に関して感度がよい事を示唆する事例を紹介する。前述の Koolau OIBs のメルトインクルージョンの中に著しく低い ^7Li 値を発見した Kobayashi *et al.* (2004) では、B 同位体も測定されている。ここでメルトインクルージョン中に発見された低い ^7Li 値 (-10%) (Kobayashi *et al.*, 2004) は、MORB の ^7Li 値 ($+2\% \sim +7\%$) (Chan *et al.*, 1992; Moriguti and Nakamura, 1998b; Tomascak and Langmuir, 1999; Nishio *et al.*, 2002; Elliott *et al.*, 2003) より有意に低い。しかし、低い ^7Li 値と同時に測定された ^{11}B 値 (-11%) (Kobayashi *et al.*, 2004) は、MORB の ^{11}B 値 ($-7\% \sim +1\%$) (Ishikawa and Nakamura, 1992; Chaussidon and Jambon, 1994) よりやや低い程度にとどまる。

9. 今後の展望

マントル起源試料中の著しく低い ^7Li 値の起源についてはまだ不確かな部分も多く、今後さらに試料を増やして追求したい。この空間的な調査と同時に、時間軸を入れた研究を進めていきたい。例えば、西太平洋や東アジアの特異な火山活動への EM1 マントル成分の関与が従来から指摘されていたが、はっきりしたことは分かっていなかった。これらの地域のマントル起源試料の Li 同位体組成の時空間的变化を明らかにすることで、背弧拡大や大陸内火山活動といった複雑な火山活動のメカニズムの解明に挑戦したい。また、

今後、地球内物質循環以外の研究にも挑戦してみたい。Li 同位体は大陸風化のよい指標となる可能性が指摘されているが (Kisakurek *et al.*, 2005 など)、過去に大陸より流れ出た河川水の Li 同位体変動を精度よく復元することで、大陸風化の強度の変遷を明らかにする研究を他とは異なる切り口で挑戦したい。また、水・岩石相互作用 (変質) の優れた指標となりうる Li 同位体を用いて地震断層形成後に安定に流れた水の量を推定する事によって、巨大地震発生のメカニズムの研究といった未開拓分野にも積極的に挑戦したい。

10. ま と め

著者の研究グループでは、MC-ICP-MS 装置を用いてマントル起源物質の Li 同位体比を高精度 ($\pm 0.8\%$ 以下, 2) に測定する手法を確立した (Nishio and Nakai, 2002)。この確立した手法を用いて、著者の研究グループでは現在までに火山岩やマントルカンラン岩といったマントル起源物質の Li 同位体組成の調査研究を行ってきた。その中で最も特筆すべき成果は、いくつかのマントルゼノリス中の単斜輝石 (CPX) が著しく低い ^7Li 値 (最も低いもので -17%) を持つことを発見したことである (Nishio *et al.*, 2004)。

Zack *et al.* (2003) は、著しく低い ^7Li 値をエクログジャイト試料から発見して、この著しく低い ^7Li 値は、変質している海洋地殻がプレート収束域を通して地球内部に沈み込む過程で脱水することによって獲得したものと説明した。この変質した海洋地殻の再循環によってマントル起源物質中からも著しく低い ^7Li 値が発見されることが期待されていたが、Nishio *et al.* (2004) の研究以前の火山岩を中心とした調査研究では、有意に低い ^7Li 値はマントル起源の試料からは見つかっていなかった。

マントルに少なくとも 4 つあるとされるマントル成分の中でも、HIMU マントル成分の起源は、地球内部に沈み込む際の脱水した海洋地殻が関わっているとする説が最も受け入れられている。しかし、HIMU マントル成分の ^7Li 値は DM 成分と比べて決して低くないことから、Nishio *et al.* (2005) では HIMU 成分の起源は沈み込んだ海洋地殻でも強変質している最上部層以外の部分であることを指摘した。代わって、Nishio *et al.* (2004) では EM 1 成分が著しく低い ^7Li 値を持ち、沈み込んだ海洋地殻でも強変質している最上部層に起源を持つ説を提案した。この Nishio *et al.*

(2004; 2005) のモデルでは、HIMU と EM 1 はそれぞれ同じ海洋地殻の変質程度の異なる部分で説明される。

謝 辞

佐野有司博士 (東大海洋研, 以下全て現在の所属) は卒業研究での指導以降、いつも著者が困っていないかと気にして頂いています。また、著者が地球化学を学び初めてまだ右も左も分からない頃から、佐野教授に多くの研究者を紹介していただいた事が研究を行う上での糧となっています。佐々木晶博士 (国立天文台) には、著者が大学院修了後に研究者として自立できるように指導教育して頂きありがとうございました。今回受賞の研究テーマである MC-ICP-MS を用いた高精度 Li 同位体研究は、著者をポストドクとして快く受け入れていただいた中井俊一博士 (東大地震研) の存在なくしてはできない研究でした。堤眞博士 (東大海洋研) には、地学科出身で化学実験を経験したことのなかった著者に実験ノートの書き方といった分析化学の基礎から厳しく指導していただきありがとうございました。蒲生俊敬博士 (東大海洋研) には著者を学部時代よりラボに快く受け入れて多くの貴重な経験をさせて頂きました。高畑直人博士 (東大海洋研) には、卒業研究以来、超高真空技術や質量分析装置のエレクトロニクスやデータ処理を指導して頂きました。山本順司博士 (京大地熱施設) には著者がマントルゼノリスの Li 同位体を研究するきっかけを与えて頂きました。大学院の研究発表を通して田近英一博士・永原祐子博士・小嶋稔博士・兼岡一郎博士 (東大地惑) には、いつも的確な指摘と建設的な示唆を頂きました。天川裕史博士 (東大海洋研)・宮田佳樹博士 (歴史民族博物館) には著者が親気元素以外の同位体分析に興味を持つきっかけを与えて頂きました。著者が現在勤務している JAMSTEC では、末廣潔博士・徐垣博士をはじめとする多くの方々によって、すばらしい研究環境を与えて頂き感謝しています。また、著者との共同研究を快諾していただいた方々や貴重な試料を提供していただきました方々に厚く御礼申し上げます。また、研究者を目指そうと思ったのは、学部の早い段階から狩野彰宏博士 (広島大地惑) を初めとする情熱を持った教官や諸先輩方から日夜刺激を受けたからです。石川剛志博士 (JAMSTEC) と前述の中井博士・山本博士から本稿に関して貴重なご意見を伺いました。最後になりますが日高洋博士 (広島大地惑)

には本賞に著者を推薦していただいております。ありがとうございました。

引用文献

- Benton L. D., Savoy I. and Ryan J. G. (1999) Recycling of subducted lithium in forearcs: Insights from a serpentine seamount. *EOS, Transactions, American Geophysical Union* **80**, Spring Meet. Suppl., Abstract V21B 07.
- Bouman C., Elliott T. and Vroon P. Z. (2004) Lithium inputs to subduction zones. *Chem. Geol.* **212**, 59 79.
- Brenan J. M., Neroda E., Lundstrom C. C., Shaw H. F., Ryerson F. J. and Phinney D. L. (1998) Behaviour of boron, beryllium, and lithium during melting and crystallization: constraints from mineral-melt partitioning experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2129 2141.
- Chan L. -H. and Edmond J. M. (1988) Variation of lithium isotope composition in the marine environment: A preliminary report. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1711 1717.
- Chan L. -H., Edmond J. M., Thompson G. and Gillis K. (1992) Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for lithium cycle in the oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* **108**, 151 160.
- Chan L. -H., Gieskes J. M., You C. -F. and Edmond J. M. (1994) Lithium isotope geochemistry of sediments and hydrothermal fluids of the Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 4443 4454.
- Chan L. -H., Leeman W. P. and You C. -F. (1999) Lithium isotopic composition of Central American Volcanic Arc lavas: implications for modification of subarc mantle by slab-derived fluids. *Chem. Geol.* **160**, 255 280.
- Chan L. -H. and Kastner M. (2000) Lithium isotopic compositions of pore fluids and sediments in the Costa Rica subduction zone: implications for fluid processes and sediment contribution to the arc volcanoes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **183**, 275 290.
- Chan L. -H., Leeman W. P. and You C. -F. (2002) Lithium isotopic composition of Central American volcanic arc lavas: implications for modification of subarc mantle by slab-derived fluids: correction. *Chem. Geol.* **182**, 293 300.
- Chan L. -H. and Frey F. A. (2003) Lithium isotope geochemistry of the Hawaiian plume: Results from the Hawaii Scientific Drilling Project and Koolau Volcano. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **4** (3), 10.1029/2002 GC 000365.
- Chaussidon M. and Jambon A. (1994) Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: Geochemical and cosmochemical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* **121**, 277 291.
- Donnelly T. W., Thompson G. and Salisbury M. H. (1980) The chemistry of altered basalts at site 417, Deep Sea Drilling Project Leg 51. In: *Initial Reports of the DSDP 51, 52, 53, part 2* (ed. R. Powell and F. Laughter), pp. 1319 1330.
- Elliott T., Thomas A., Jeffcoate A. and Niu Y. (2003) Li isotope composition of the upper mantle. *EOS, Transactions, American Geophysical Union* **84** (46), Fall Meet. Suppl., Abstract V51A 01.
- Elliott T., Jeffcoate A. and Bouman C. (2004) The terrestrial Li isotope cycle: light-weight constraints on mantle convection. *Earth Planet. Sci. Lett.* **220**, 231 245.
- Hoefs J. and Sywall M. (1997) Lithium isotope composition of Quaternary and Tertiary biogenic carbonates and a global lithium isotope balance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2679 2690.
- Huh Y., Chan L. -H., Zhang L. and Edmond J. M. (1998) Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2039 2051.
- Huh Y., Chan L. -H. and Edmond J. M. (2001) Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. *Earth Planet. Sci. Lett.* **194**, 189 199.
- Ishikawa T. and Nakamura E. (1992) Boron isotope geochemistry of the oceanic crust from DSDP/ODP Hole 504B. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**,

- 1633 1639.
- Ishikawa T. and Nakamura E. (1994) Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes. *Nature* **370**, 205 208.
- James R. H. and Palmer M. R. (2000) The lithium isotope composition of international rock standards. *Chem. Geol.* **166**, 319 326.
- Jeffcoate A. B., Elliott T., Thomas A. and Bouman C. (2004) Precise, small sample size determinations of lithium isotopic compositions of geological reference materials and modern seawater by MC-ICP-MS. *Geostandards Geoanal. Res.* **28**, 161 172.
- Kisakurek B., James R. H. and Harris N. B. W. (2005) Li and delta Li-7 in Himalayan rivers: Proxies for silicate weathering? *Earth Planet. Sci. Lett.* **237**, 387 401.
- Kobayashi K., Tanaka R., Moriguti T., Shimizu K. and Nakamura E. (2004) Lithium, boron, and lead isotope systematics of glass inclusions in olivines from Hawaiian lavas: evidence for recycled components in the Hawaiian plume. *Chem. Geol.* **212**, 143 161.
- Kopf A. and Deyhle A. (2002) Back to the roots: boron geochemistry of mud volcanoes and its implications for mobilization depth and global B cycling. *Chem. Geol.* **192**, 195 210.
- Leeman W. P., Tonarini S., Chan L. H. and Borg L. E. (2004) Boron and lithium isotopic variations in a hot subduction zone-the southern Washington Cascades. *Chem. Geol.* **212**, 101 124.
- Magna T., Wiechert U. and Halliday A. N. (2006) New constraints on the lithium isotope compositions of the Moon and terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* **243**, 336 353.
- Moriguti T., Nakamura E. and Ishikawa T. (1993) Geochemistry and cosmochemistry of lithium: Utility of the Li isotopes as a geochemical tracer. *Journal of Mineralogy, Petrology, and Economic Geology* **88**, 415 431.
- Moriguti T. and Nakamura E. (1998a) High-yield lithium separation and the precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples. *Chem. Geol.* **145**, 91 104.
- Moriguti T. and Nakamura E. (1998b) Across-arc variation of Li isotopes in lavas and implications for crust/mantle recycling at subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **163**, 167 174.
- Moriguti T., Shibata T. and Nakamura E. (2004) Lithium, boron and lead isotope and trace element systematics of Quaternary basaltic volcanic rocks in northeastern Japan: mineralogical controls on slab-derived fluid composition. *Chem. Geol.* **212**, 81 100.
- Nishio Y., Tsutsumi M., Gamo T. and Sano Y. (1995) Hydrogen effect on the ¹³C value of CO₂ measured by mass spectrometry with electron-impact ionization. *Anal. Sci.* **11**, 9 12.
- Nishio Y., Sasaki S., Gamo T., Hiyagon H. and Sano Y. (1998) Carbon and helium isotope systematics of North Fiji Basin basalt glasses: carbon geochemical cycle in the subduction zone. *Earth Planet. Sci. Lett.* **154**, 127 138.
- Nishio Y., Ishii T., Gamo T. and Sano Y. (1999) Volatile element isotopic systematics of the Rodrigues Triple Junction Indian Ocean MORB: implications for mantle heterogeneity. *Earth Planet. Sci. Lett.* **170**, 241 253.
- Nishio Y. and Sano Y. (2000) Carbon geodynamic cycle in a back-arc basin region (Japanese with english abstract). *Journal of Geography (Chigakuzasshi)* **104**, 636 645.
- Nishio Y. and Nakai S. (2002) Accurate and precise lithium isotopic determinations of igneous rock samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **456**, 271 281.
- Nishio Y., Nakai S., Hirose K., Ishii T. and Sano Y. (2002) Li isotopic systematics of volcanic rocks in marginal basins (abstract). *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, A556.
- Nishio Y., Nakai S., Yamamoto J., Sumino H., Matsumoto T., Prikhod'ko V. S. and Arai S. (2004) Lithium isotopic systematics of the mantle-derived ultramafic xenoliths: implications for EM 1 origin. *Earth Planet. Sci. Lett.* **217**, 245 261.

- Nishio Y., Nakai S., Kogiso T. and Barszczus H. G. (2005) Lithium, strontium, and neodymium isotopic compositions of oceanic island basalts in the Polynesian region: constraints on a Polynesian HIMU origin. *Geochem. J.* **39**, 91–103.
- Oi T., Nomura M., Musashi M., Ohsaka T., Okamoto M. and Kakihana H. (1989) Boron isotopic compositions of some boron minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 3189–3195.
- Pistiner J. S. and Henderson G. M. (2003) Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**, 327–339.
- Rudnick R. L. and Ionov D. A. (2005) Regionally extensive light lithium in mantle lithosphere of far east Russia (abstract). *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, A783.
- Ryan J. G. and Langmuir C. H. (1987) The systematics of lithium abundances in young volcanic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1727–1741.
- Ryan J. G., Morris J., Bebout G. and Leeman W. P. (1996) Describing chemical fluxes in subduction zones: insights from “depth profiling” studies of arc and forearc rocks. In: *Subduction Top to Bottom, Vol. 96* (ed. G. E. Bebout, D. W. Scholl, S. H. Kirby, and J. P. Platt), pp. 263–267. American Geophysical Union.
- Ryan J. G. and Kyle P. R. (2004) Lithium abundance and lithium isotope variations in mantle sources: insights from intraplate volcanic rocks from Ross Island and Marie Byrd Land (Antarctica) and other oceanic islands. *Chem. Geol.* **212**, 125–142.
- Sano Y., Takahata N., Nishio Y. and Marty B. (1998a) Nitrogen recycling in subduction zones. *Geophys. Res. Lett.* **25**, 2289–2292.
- Sano Y., Nishio Y., Gamo T., Jambon A. and Marty B. (1998b) Noble gas and carbon isotopes in Mariana Trough basalt glasses. *Applied Geochemistry* **13**, 441–449.
- Sano Y., Nishio Y., Sasaki S., Gamo T. and Nagao K. (1998c) Helium and carbon isotope systematics at Ontake volcano, Japan. *Journal of Geophysical Research* **103**, 23863–23873.
- Sano Y., Terada K., Hidaka H., Nishio Y., Amakawa H. and Nozaki Y. (1999) Ion-microprobe analysis of rare earth elements in oceanic basalt glass. *Anal. Sci.* **15**, 743–748.
- Sano Y., Takahata N., Nishio Y., Fischer T. P. and Williams S. N. (2001) Volcanic flux of nitrogen from the Earth. *Chem. Geol.* **171**, 263–271.
- Seitz H. M., Brey G. P., Lahaye Y., Durali S. and Weyer S. (2004) Lithium isotopic signatures of peridotite xenoliths and isotopic fractionation at high temperature between olivine and pyroxenes. *Chem. Geol.* **212**, 163–177.
- Stoffyn-Egli P. and Mackenzie F. T. (1984) Mass balance of dissolved lithium in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 859–872.
- Takahata N., Nishio Y., Yoshida N. and Sano Y. (1998) Precise isotopic measurements of nitrogen at sub-nanomole level. *Anal. Sci.* **14**, 485–491.
- Takahata N., Yokochi R., Nishio Y. and Sano Y. (2003) Volatile element isotope systematics at Ontake volcano, Japan. *Geochem. J.* **37**, 299–310.
- Tomascak P. B. and Langmuir C. H. (1999) Lithium Isotope Variability in MORB. *EOS, Transactions, American Geophysical Union* **80**, Fall Meet. Suppl., Abstract V11E 10.
- Tomascak P. B., Carlson R. W. and Shirey S. B. (1999a) Accurate and precise determination of Li isotopic compositions by multi-collector sector ICP-MS. *Chem. Geol.* **158**, 145–154.
- Tomascak P. B., Tera F., Helz R. T. and Walker R. J. (1999b) The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation: new measurements by multicollector sector ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 907–910.
- Tomascak P. B., Ryan J. G. and Defant M. J. (2000) Lithium isotope evidence for light element decoupling in the Panama subarc mantle. *Geology* **28**, 507–510.
- Tomascak P. B., Widom E., Benton L. D., Goldstein S. L. and Ryan J. G. (2002) The control of lithium budgets in island arcs. *Earth Planet. Sci.*

- Lett.* **196**, 227–238.
- Tomascak P. B. (2004) Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the Earth and planetary sciences. In: *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes*, Vol. 55 (ed. C. M. Johnson, B. A. Beard, and F. Albarède), pp. 153–195. The Mineralogical Society of America.
- Wunder B., Meixner A., Romer R. L. and Heinrich W. (2006) Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 112–120.
- You C.-F. and Chan L.-H. (1996) Precise determination of lithium isotopic composition in low concentration natural samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 909–915.
- Zack T., Tomascak P. B., Rudnick R. L., Dalpe C. and McDonough W. F. (2003) Extremely light Li in orogenic eclogites: The role of isotope fractionation during dehydration in subducted oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **208**, 279–290.
- Zhang L., Chan L.-H. and Gieskes J. M. (1998) Lithium isotope geochemistry of pore waters from ocean drilling program Sites 918 and 919, Irminger Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2437–2450.
- Zindler A. and Hart S. (1986) Chemical geodynamics. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **14**, 493–571.