

揮発性元素の沈み込みは マンタルのどこまで及んでいるのか？

角野浩史*

1. はじめに—マンタルへ沈み込む水—

地球上ではプレートテクトニクスにより新たな海洋プレートが中央海嶺で生産される一方で、プレート境界のいくつかでは、衝突したプレートのうちの片方が、マンタルへと沈み込んでいる。海溝から沈み込んだプレート、すなわちスラブを構成するマンタルかんらん岩（スラブマンタル）と海洋地殻、その上の堆積物には、種々の元素・同位体がマンタルとは異なる組成で含まれる。これらが周囲のマンタルに放出されると、様々な影響を及ぼす。そのうち最も我々の生活に関係の深いものが、地震の発生と島弧マグマの生成である。スラブに含まれる含水鉱物が沈み込む過程の高温・高圧により脱水分解することで、スラブの破壊強度が減少し、スラブ内地震の発生につながる（例えば、瀬野, 2009; 長谷川ほか, 2012）。また放出された水は、マンタルウエッジとスラブ間の力学的結合を変化させることで、プレート境界型地震の発生にも重要な役割を果たしている（例えば、Seno, 2009; 長谷川ほか, 2012）。マンタルを構成するかんらん岩の融点は、水が加わると劇的に下がる（Kushiro *et al.*, 1968; Tatsumi *et al.*, 1983）。このためスラブから放出された水が加わったマンタルウエッジでは、部分融解によりメルトが生成する。水の放出はおおむねスラブの深度に依存するので、このメルトから生じた火山は海溝に沿って分布し、火山フロントを形成する（Tatsumi *et al.*, 1983; Tatsumi, 1989; Stolper and Newman; 1994; 巽, 1995; Ulmer, 2001）。

マンタルへの水の付加による島弧マグマ発生モデルが提案された当初は、スラブ中の堆積物と変質した海

洋地殻中の含水鉱物が、水の運び手としての主な役割を果たしていると考えられていた（Tatsumi, 1989; Peacock, 1990; Bebout, 1996）。これは島弧火山岩の地球化学的特徴に、堆積物や変質した海洋地殻の寄与が明瞭に現れていたためである（なお深海底の堆積物を、海洋地殻の最上部を構成する一部分と見なすこともある。しかし含まれる鉱物や元素組成・同位体組成などの地球化学的特徴が大きく異なるので、本稿では別個のものとして取り扱う）。代表的な例としては、大気中で生成し堆積物に含まれる、半減期150万年の放射性¹⁰Be（Morris *et al.*, 1990）や、テクトニックセッティングとも調和的な微量元素組成ならびに Nd, Sr, Pb など放射起源同位体の同位体比（Nohda and Wasserburg, 1981; 1986; Hawkesworth and Thorpe, 1982; Pearce and Thorpe, 1982; White and Patchett, 1984; White and Dupré, 1986; Tatsumi, 1989; Stolper and Newman; 1994; 巽, 1995; Taylor and Nesbitt, 1998）が挙げられる。

しかし近年では、スラブマンタル中のかんらん石が水と反応して蛇紋石を生成した、蛇紋岩化したかんらん岩も、水の重要な運び手と考えられている。スラブマンタル内で起こるスラブ内地震は、そこに蛇紋岩が存在し脱水していることを示唆している（Seno and Yamanaka, 1996; Peacock, 2001; Yamasaki and Seno, 2003）。蛇紋岩は海底における比較的局所的なプロセスの産物として、中央海嶺の低速拡大軸や断層帯、トランスフォーム断層で観察される（Kerrick, 2002）。さらに沈み込む直前に海洋プレートが屈曲することにより断層が生じ、それを通して水が深さ20 km 程度のマンタル部分まで侵入し、広範囲に蛇紋岩化が起こっていることが、地震波速度構造などから示されている（Seno and Yamanaka, 1996; Peacock, 2001; Ranero *et al.*, 2003）。沈み込んだスラブ上面の

* 東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設
〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1
(2012年7月20日受付, 2012年8月3日受理)

堆積物や地殻はマントルウエッジに暖められて速やかに高温になるが、スラブマントルの上層部分は沈み込み初期の温度を保ったまま、150~200 kmの深部まで沈み込む (Peacock and Wang, 1999; Rüpke *et al.*, 2004; Syracuse *et al.*, 2010)。このため沈み込むスラブマントルにおいて、蛇紋石の安定条件を満たす領域は200 km程度の深部マントルまで及ぶ。さらに蛇紋石は他のどの含水鉱物よりも多くの、12~13 wt%の水を含みうる (Ohtani, 2005)。これらのことから、蛇紋岩化したスラブマントルがマントル深部へ水を効率よく運んでいると考えられている (Ulmer and Trommsdorff, 1995; Iwamori, 1998; Schmidt and Poli, 1998; Kerrick and Connolly, 1998; Rüpke *et al.*, 2004; Hacker, 2008; van Keken *et al.*, 2011)。

マントルに含まれる水は、微量であってもマントル物質の物性を大きく変え、マントル対流による物質循環の程度や、メルトの形成場や組成を左右する (van Keken *et al.*, 2003; Bolfan-Casanova, 2005)。従って、どの程度の量の水がどのような過程を経て、地表からマントルへと持ち込まれているかは、地球科学的に重要なテーマである。同様に重要な、火成活動により地球内部から放出されている水の量については、脱ガスしてきた水 (を含むマグマが固結した火山岩や、火山ガス) が試料として手に取れるため、実測に基づく見積もりが進んでいる (Ito *et al.*, 1983; Jambon and Zimmermann, 1990; Le Cloarec and Marty, 1991; Sano and Williams, 1996; Hilton *et al.*, 2002; Fischer, 2008)。一方で水の沈み込みについては、直接そのプロセスを反映した試料を手に入れることが難しく、後に述べるように数値計算モデルが先行している観がある。本稿では、まず水とその他の揮発性元素の沈み込みについて、主に物質科学的にどの程度まで理解が進んでいるかを概観する。そして希ガスとハロゲンをトレーサーとした、水の沈み込み挙動の解明に寄与する最近の一連の研究について紹介したい。

2. 揮発性元素の沈み込みと “Subduction barrier”

沈み込むスラブに含まれる液相濃集元素 (かんらん岩の部分融解において、メルトにより含まれやすい元素) の中でも、揮発性元素 (ここでは炭素、窒素、硫黄、ハロゲン、希ガス) は、含水鉱物の脱水により生じた、水を主成分とする流体に分配されやすい。揮発性元素の一部は流体とともに、付加体下でのスラブと

マントルウエッジの境界に沿う上昇流や、蛇紋岩ダイアピルとして前弧域で表層へ戻る。またより深部では、島弧マグマの形成に寄与する流体とともに移動し、最終的にはマグマに伴われて地表へと到る。結果としてスラブからはある程度の量の揮発性元素が失われるため、より深部のマントルへの揮発性元素の沈み込みは制限される。Staudacher and Allègre (1988) はこれを Subduction barrier と呼んだ。希ガスは、大気・海洋、海洋地殻や堆積物などの表層の成分と、マントルに存在する始源的成分で同位体組成が大きく異なり、かつ最も揮発性が高く流体に分配されやすい (Ozima and Podosek, 2002; Porcelli *et al.*, 2002)。これらの特徴ゆえに、上に挙げた揮発性元素の中でもとくに希ガスは、マントルに沈み込む水の敏感なトレーサーになると期待される。Staudacher and Allègre (1988) は深海底の変質した海洋地殻と堆積物、島弧火山ガス、マントルそれぞれの希ガスの元素・同位体比を比較し、沈み込む希ガスの総量のうち、島弧マグマとともに表層へと戻る量の割合が98%以上であることを示した。このことから彼らは、希ガスについて Subduction barrier はほぼ完全に機能しており、マントルの希ガス同位体比は、沈み込みの影響を受けないと結論づけた。

Subduction barrier がどの程度機能しているかは、実際に沈み込んでいる揮発性元素の量と、沈み込み帯での火成活動による放出量の比較からも評価できる。水、CO₂ (炭素は浅いマントルの酸化還元状態では、炭酸塩 CO₃²⁻として鉱物や流体に含まれ、火山ガス中ではCO₂として放出されるので、ここではまとめてCO₂と表記する)、窒素、硫黄、塩素、希ガスについて、沈み込み帯での放出量と、海溝から沈み込んでいる量の比の報告値を Table 1 に示す。この比が1を超えている場合は Subduction barrier がよく機能しており、より深部のマントルはその元素に関して沈み込みの影響を受けない可能性が高い。ただしマントルウエッジでのメルト生成においては、スラブ由来の流体に含まれていた揮発性元素に加え、部分溶融したかんらん岩に本来含まれていた揮発性元素もまとめてメルトに濃集する。従って沈み込んだ以上の量が放出されることもあり得ることに注意されたい。以下、それぞれの揮発性元素について、沈み込む過程と収支を見ていくことにする。

2.1 水

含水鉱物の温度・圧力に対する安定条件と、スラブ

Table 1 Ratios of output (via arc magmatism) to input (via trench) at subduction zones for volatiles.

Literature	Output/Input*						
	H ₂ O	CO ₂	N ₂	SO ₂	Cl	He	Ar
Ito <i>et al.</i> (1983)	0.08-0.59				0.73		
Peacock (1990)	0.16	0.03					
Bebout (1996)	0.05-0.15	0.10-0.44	0.01-0.59				
Hilton <i>et al.</i> (2002)	9.1**	0.42	0.44	0.077		6.2	66
Jarrard (2003)		0.72			~1		
Straub and Layne (2003)	0.11-0.18				0.8-1.3		
Wallace (2005)	~2	0.5		0.15-0.30	1.3		

*: Contributions from serpentinized slab mantle are not included in the input estimates. **: Meteoritic water might be included in the output estimate.

の温度構造から、沈み込むスラブで起こる変成過程に伴い水がどのように鉱物間を受け渡され、どの程度の量がスラブ外へ放出されるか、数値計算モデルにより再現できる (Schmidt and Poli, 1998; Iwamori, 1998; 2007; Kerrick and Connolly, 1998; 2001a; 2001b; Rüpke *et al.*, 2004; Hacker, 2008; van Keken *et al.*, 2011)。含水鉱物の安定条件は、高温高压実験により、ほとんどの鉱物について詳細に明らかになっている (例えば、Bolfan-Casanova, 2005; Ohtani, 2005)。さらに含水鉱物でない無水鉱物 (nominally anhydrous minerals) についても、微量元素としての含水 (水素) 量が求められている (例えば、Bolfan-Casanova, 2005; Ohtani, 2005; Hirschmann *et al.*, 2005)。スラブの温度構造のモデル (Peacock and Wang, 1999; Rüpke *et al.*, 2004; Syracuse *et al.*, 2010) は、スラブ内地震の分布に基づく含水鉱物の脱水領域 (Yamasaki and Seno, 2003; Brudzinski *et al.*, 2007) や、島弧火山岩の H₂O/Ce 比などから推定された火山フロント直下のスラブ上面の温度 (Plank *et al.*, 2009; Cooper *et al.*, 2012) をよく再現している。

ほとんどのモデルでは、堆積物や変質した海洋地殻中の水の大半が、背弧域に到るまでにスラブから失われると考えられている。一方で年代が古く、冷たいスラブ中の水の最大で三割程度が、スラブマンツルと下部地殻により、背弧域より深部のマンツルへと持ち込まれると予想されている (Schmidt and Poli, 2003; Rüpke *et al.*, 2004; Hacker, 2008; van Keken *et al.*, 2011)。またマンツルウエッジのスラブ直上の部分では、スラブから供給された水により、含水かんらん岩が生じているとされている (Bostock *et al.*, 2002; Hyndman and Peacock, 2003; Katayama *et al.*,

2009)。この含水かんらん岩は、スラブに引きずられて深部へ沈み込む過程で、主に温度の上昇とともに起こる含水鉱物の脱水分解により再度水を失うが、なお無水鉱物に含む形で、水をさらに深部のマンツルへと運ぶと考えられている (Hyndman and Peacock, 2003; Iwamori, 2007)。これらを合わせて数値計算モデルからは、相当量の水が背弧域よりもさらに深部のマンツルへ持ち込まれているとされている。このことは Table 1 に挙げたほとんどの見積もりで、沈み込む水の量が、放出される水の量よりも大きいことと調和的である。ただし Table 1 のいずれの例も、スラブマンツルによる水の沈み込みは考慮に入れていない。またいくつかの例では逆に、放出量の方が沈み込む量より大きい、放出量にマグマに混入した天水を含み、過大評価している可能性がある (Hilton *et al.*, 2002)。

2.2 炭素

炭素 (CO₂) も同様に、主な運び手である、堆積物や変質した海洋地殻に含まれる炭酸塩鉱物の安定条件から、沈み込みに伴う挙動がモデル計算により推定されている (Kerrick and Connolly, 1998; 2001a; 2001b)。その結果は、スラブ内で炭素が効率的に鉱物間を受け渡され、ほとんど全ての炭素がより深部のマンツルへと沈み込むことを示唆している。ただしこれでは実際に沈み込み帯で放出されている CO₂ の量 (Bebout, 1996; Hilton *et al.*, 2002) を説明できないため、Kerrick and Connolly (2001b) はスラブから放出される水に溶解込むことで、CO₂ の放出が促進される可能性を指摘している。なお沈み込み帯で放出される CO₂ には、マンツルウエッジに本来含まれていたものと、沈み込んだ炭酸塩ないし堆積物起源のものが含まれる。しかし ¹³C/¹²C 比と CO₂/He 比をもと

にそれぞれの成分に由来する CO₂の量を求め (Sano and Marty, 1995), スラブから放出された量だけを正しく見積もることができる (Sano and Williams, 1996; Hilton *et al.*, 2002)。

沈み込む炭酸塩鉱物の中でも, カルサイトやマグネサイトの高圧相は, 下部マントルの底に匹敵する高温・高圧で安定であることが実験的に示されている (Isshiki *et al.*, 2004)。従ってもしスラブがマントル深部まで到れば, 含まれる炭素もマントル最深部へと沈み込むと考えられる。Honda *et al.* (2004) はダイヤモンドに, 太古に沈み込んだ海洋地殻の中で生成した放射壊変起源希ガスが含まれていることを報告している。また最近, 下部マントルに沈み込んだ海洋地殻に由来するケイ酸塩包有物も, ダイヤモンド中に発見されている (Walter *et al.*, 2011)。これらのダイヤモンドは, 堆積物や変質した海洋地殻に含まれる炭素と近い¹³C/¹²C比を持つことから, 下部マントルまで沈み込んだ炭素を材料として形成した可能性がある (Honda *et al.*, 2004; Walter *et al.*, 2011)。さらにマントル最深部で炭酸塩鉱物が分解して生じた CO₂がメルト生成を引き起こし, マントル最深部から上昇するスーパーブルームや, その部分熔融で生じるキンバーライトマグマやカーボナタイトマグマの起源となる可能性も指摘されている (Isshiki *et al.*, 2004)。ブルーム起源の海洋島玄武岩 (ocean island basalt: OIB) に特徴的な希ガスが, キンバーライトに含まれていることも報告されている (Sumino *et al.*, 2006)。沈み込んだ炭素が, マントル深部の始源的希ガスを含む部分に加わり, キンバーライト源のブルームとして上昇してきたのかもしれない。

2.3 窒素

窒素の沈み込みについては, 未だ明らかになっていないことが多い。Table 1では窒素は, 沈み込む量が島弧から放出される量を上回っている (Bebout, 1996; Hilton *et al.*, 2002)。しかし沈み込む窒素が主に含まれる堆積物, マントル, そして OIB それぞれの¹⁵N/¹⁴N比と N₂/He比からは, 前弧域における放出が卓越しており, 島弧火成活動と合わせて Subduction barrier がよく機能しているとされている (Fischer *et al.*, 2002; Fischer, 2008; Mitchell *et al.*, 2010)。またその一方で, 変成岩から推定されるスラブの窒素同位体比が OIB のそれと良く合うことから, マントル深部まで窒素が沈み込んでいるとする考え (Halama *et al.*, 2010) もある。

窒素は化学的に比較的不活性なため, 水や炭素, 後に述べる硫黄と異なり, 主成分として含む鉱物がスラブ中に存在しない。堆積物に多く含まれる有機窒素化合物が沈み込みの初期に分解して生じたアンモニウムイオン (NH₄⁺) は, 沈み込み過程でフェンジャイトや K-ホランダイトなどの含カリウム鉱物や, 単斜輝石に最大で 0.2 wt% ほど含まれることが示されている (Busigny *et al.*, 2003; Watenphul *et al.*, 2009; 2010)。しかしスラブの酸化還元状態と温度によっては, アンモニウムイオンが分解して窒素分子 (N₂) が放出される可能性がある (Watenphul *et al.*, 2010)。これらのことが, スラブの沈み込みに伴う窒素の挙動の理解を難しくしている。

2.4 硫黄

スラブがマントルウェッジに硫黄を供給している証拠として, 島弧マグマが中央海嶺玄武岩 (mid-ocean ridge basalt: MORB) より高い硫黄濃度をもつことと, 島弧火山ガスや火山岩, 背弧海盆の玄武岩などが MORB と異なる, 海水に近い³⁴S/³²S比を持つことの二点が指摘されている (Canfield, 2004; Wallace, 2005)。沈み込み帯から放出される硫黄の量については, 火山ガス中の SO₂放出量からの見積もり (Hilton *et al.*, 2002) の他に, 島弧火山岩斑晶中のメルト包有物から推定した初生マグマの硫黄濃度と, 沈み込み帯でのマグマ生成量からの見積もり (Wallace, 2005) があるが, 両者はおおむね整合的である。硫黄を含む代表的な鉱物は石膏 (CaSO₄ · 2H₂O) と黄鉄鉱 (FeS₂) であるが, 現在の海洋では堆積物に黄鉄鉱がそれほど含まれない (Canfield, 2004)。従って沈み込み帯のマグマの, 海水に近い³⁴S/³²S比は, 海水により変質した海洋地殻 (Alt, 1995) ないし蛇紋岩化したマントルかんらん岩 (Alt *et al.*, 2012) の沈み込みが, 硫黄をマントルに持ち込んでいることを示唆している。変質した海洋地殻に含まれる硫黄の量 (Hilton *et al.*, 2002; Alt *et al.*, 2012) は, 沈み込み帯で放出される量 (Hilton *et al.*, 2002; Halmer *et al.*, 2002; Wallace, 2005) の 4~7 倍程度である。スラブマントル中の硫黄は蛇紋石の脱水反応においてそれほど失われないが, 量としては海洋地殻に比べ桁程度少ない (Alt *et al.*, 2012) ことから, 硫黄の沈み込みにおいては変質した海洋地殻が主要な役割を果たしていることになる。

スラブがさらに深部のマントルへ沈み込む際に, 硫黄がどう振る舞うかはよく分かっていない。しかしダ

ダイヤモンド中の硫化物包有物の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比から、変質した海洋地殻と堆積物に由来する硫黄が、過去のマンツル深部に沈み込んでいた可能性が示されている (Eldridge *et al.*, 1991)。さらに硫黄同位体比の特徴として、大気中での硫黄を含む様々な化学種 (SO_2 , SO_3 , H_2S , エアロゾルに吸着した単体の硫黄など) の反応サイクルに紫外線による光解離が関与すると、 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ と $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ の同位体比に非質量依存型同位体効果が起こることが知られている (Farquhar *et al.*, 2000)。この非質量依存分別を起こした $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ - $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ 同位体比がダイヤモンドの硫化物包有物から見出され、その変動幅が25億年以上前の始生代の堆積岩などと同程度であったことは、大気中のオゾン濃度が低く紫外線量の高かった始生代に海底に堆積した硫化物 (黄鉄鉱) が、マンツル深部に沈み込んでいたことを示唆している (Farquhar *et al.*, 2002)。

2.5 ハロゲン

ハロゲン元素 (フッ素, 塩素, 臭素, ヨウ素, アスタチン) のうち、アスタチンはウランの壊変系列で生じる短寿命同位体しか天然に存在しないため、地球化学ではほとんど扱われない (海老原, 1997)。海洋地殻が海水により変質する際に、フッ素と塩素は主に角閃石に取り込まれると考えられている (Ito *et al.*, 1983; Straub and Layne, 2003)。塩素については、沈み込み帯で放出される量と、変質した海洋地殻と堆積物に含まれて沈み込む量の比がおおむね1程度であり、Subduction barrier がよく機能していることを示唆している (Table 1)。しかし蛇紋石が最大で0.2~0.5 wt%もの塩素を含みうる (Sharp and Barnes, 2004; Bonifacie *et al.*, 2008) ことから、蛇紋岩化したスラブマンツルまで考慮すると、さらに深部のマンツルへ塩素が沈み込んでいる可能性がある。John *et al.* (2010) は、OIB の $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比が MORB と異なり、また沈み込み物質の寄与の指標の一つである $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比と相関していることから、塩素の沈み込みはブルーム源のある深部マンツルまで及んでいると主張している。

島弧火成活動で放出されるフッ素の量は沈み込む量の4~6%程度 (Straub and Layne, 2003) かそれ以下 (Wysoczanski *et al.*, 2006) と見積もられており、スラブ中のフッ素のほとんど全てがマンツルへと戻っていることを示唆している。フッ素は火成活動において塩素や臭素と挙動が異なる (Schilling *et al.*, 1980; 海老原, 1997)。これはフッ素が揮発性元素の中

でも例外的に流体よりもメルトに分配されやすい (Villemant and Boudon, 1999; Bureau *et al.*, 2000) ことを反映しているかもしれない。

イオン半径の大きな臭素とヨウ素は含水鉱物にほとんど入らない。ヨウ素はプランクトン、バクテリア、藻類などの生物に取り込まれやすい、親生物性 (biophilic) という特徴を持つため、これらが沈降し堆積した海洋底堆積物中に、地球表層の全存在量の7割以上が含まれる (Kennedy and Elderfield, 1987a; 1987b; Muramatsu and Wedepohl, 1998)。臭素も同様にある程度の親生物性を持ち、やはり堆積物中の有機物に多く含まれると考えられている (Martin *et al.*, 1993)。これらの元素がどの程度の量沈み込み、どの程度の量が沈み込み帯における火成活動により放出されているか、よく分かっていない。ただし、大気や地殻中で生成する半減期1570万年の ^{129}I が、前弧域の鹹水 (Muramatsu *et al.*, 2001) や地下水 (Hurwitz *et al.*, 2005; Tomaru *et al.*, 2007)、さらには火山フロント上の温泉や火山ガスなど (Snyder *et al.*, 2002; Snyder and Fehn, 2002; Hurwitz *et al.*, 2005; Fehn, 2012) で見出されており、それぞれの $^{129}\text{I}/\text{I}$ 比から推定される年代は、沈み込む堆積物がその場に到るまでにかかる時間とおおむね一致している。これに加えて、これらの試料のハロゲンの元素比が堆積物中の間隙水と同様にヨウ素に富んでいることから、少なくとも火山フロントまでは沈み込んだ堆積物起源のヨウ素が到っていると考えられている。

2.6 希ガス

ヘリウム, ネオン, アルゴン, クリプトン, キセノンからなる希ガス元素 (ラドンは安定同位体が存在しないため、ここでは扱わない) は、沈み込む揮発性元素のなかで最も揮発性が高い。先に述べたように希ガスについては、沈み込み物質とマンツルとの組成の違い、海溝からの注入量と島弧火成活動による放出量の比較 (Table 1) の両方から、Subduction barrier がほぼ完全に機能していると考えられてきた (Staudacher and Allègre, 1988; Hilton *et al.*, 2002)。

しかしマンツルに存在する始源的 ^3He (Craig *et al.*, 1975; Lupton and Craig, 1975) や太陽風のネオン同位体組成 (Ozima and Zashu, 1988; Honda *et al.*, 1991) を説明するために、深海に堆積した宇宙塵に含まれる地球外起源のヘリウムとネオン (Ozima *et al.*, 1984) が沈み込んでいる可能性を Anderson

(1993)は指摘した。これに対して Hiyagon (1994) と Schwarz *et al.* (2005) は深海堆積物の段階加熱実験や、深さ30 km までの沈み込みを経験した変成堆積岩の希ガス同位体組成から、沈み込み過程の初期において、堆積物に含まれる地球外起源物質中のヘリウムとネオンは失われることを示した。

また沈み込む堆積物と海洋地殻には、U や Th からの放射壊変起源⁴He も多量に含まれる (Matsuda and Nagao, 1986; Staudacher and Allègre, 1988) が、その沈み込みの寄与が島弧火山の³He/⁴He 比に見出された例、すなわちマンツルの³He/⁴He 比 ($8R_A$, R_A は大気の³He/⁴He 比 = 1.4×10^{-6} ; Ozima and Podosek, 2002) よりも低い³He/⁴He 比が、スラブ起源と考えられるケースは少ない。それはマグマへの地殻の同化作用や、周囲の岩石から放射壊変起源⁴He を獲得した地下水がマグマに加わった場合など、浅所における放射壊変起源⁴He の混入と区別が難しいためである (Hilton *et al.*, 1993)。また堆積物中の放射壊変起源⁴He も地球外起源ヘリウムとネオン同様、沈み込む過程で拡散により失われると見積もられている (Hilton *et al.*, 1992; Sumino *et al.*, 2004)。ただ例外として、大陸地殻や厚い海台などが沈み込んでいる場合に、沈み込んだ地殻内で生き延びた放射壊変起源⁴He の寄与が、島弧マグマの低い³He/⁴He 比として観測された事例は三件のみ報告されている (Hilton *et al.*, 1992; Marty *et al.*, 1994; Sumino *et al.*, 2004)。

また同様に、⁴⁰K から生成する放射壊変起源⁴⁰Ar の蓄積により、堆積物や海洋地殻の⁴⁰Ar/³⁶Ar 比は年代とともに高くなると予想される。しかし同時に進行する海水による変質のため、これらの⁴⁰Ar/³⁶Ar 比の実測値は、大気値 (296) と比べてそれほど高いわけではない (Matsuda and Nagao, 1986; Staudacher and Allègre, 1988)。一方、マンツルの⁴⁰Ar/³⁶Ar 比は、始源的成分である³⁶Ar に比べ、地球史を通じて蓄積した放射壊変起源⁴⁰Ar が卓越するため、例えば MORB 源マンツルは32000以上 (Moreira *et al.*, 1998; Trieloff *et al.*, 2003)、プルーム源マンツルは~8000 (Trieloff *et al.*, 2000; 2003) と推定されている。従って沈み込んだアルゴンの寄与は、通常のマンツルに比べて低い⁴⁰Ar/³⁶Ar 比として観測されると期待される。実際に沈み込み帯の火山ガス (Nagao *et al.*, 1981; Tedesco and Nagao, 1996; Shimizu *et al.*, 2005) や火山岩斑晶 (急冷ガラスを除き、火山岩の石基部分は脱ガスと、大気・海水からの希ガスの混入によりもとの希ガ

ス同位体組成を失っている)ので、マグマ中で早期に晶出し、かつ希ガスが拡散しにくいかんらん石や輝石の斑晶を分析に用いる) (Marty *et al.*, 1994; Patterson *et al.*, 1994; Yamamoto *et al.*, 2009)、そしてマンツル捕獲岩 (Nagao and Takahashi, 1993; Patterson *et al.*, 1994; Yamamoto *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2005; Hopp and Ionov, 2011; Martelli *et al.*, 2011) において、大気組成に近い⁴⁰Ar/³⁶Ar 比が報告されてきた。しかしアルゴンはマンツルに比べ大気・海水中に相対的に多く含まれるため、試料が地表に噴出した際やそれ以後に混入する成分との明確な分離ができなかった (Patterson *et al.*, 1990; Ballentine and Barfod, 2000)。これらのような事情のために、マンツル中の希ガス同位体比の時間的進化は、基本的にマンツルへと沈み込む寄与は無視してモデル化されてきた (Allègre *et al.*, 1986/87; Porcelli and Wasserburg, 1995; Kamijo *et al.*, 1998)。

2.7 揮発性元素以外の液相濃集元素

ここでは揮発性元素ではない液相濃集元素について少し触れておきたい。これらの元素は地殻に濃集しているため、沈み込みによりマンツルの化学組成に大きな不均質をもたらす。ここまで述べたように揮発性元素については、主として沈み込みによる入力と火成活動による出力を比較するか、運び手の鉱物の安定条件とスラブの温度構造を考慮したモデル計算から挙動を推定することで、より深部のマンツルへ沈み込むか否かが議論されているが、難揮発性の液相濃集元素においては事情が若干異なる。マンツル深部からのプルームに起源をもつ OIB の、Nd, Sr, Pb, Hf などの同位体組成は、太古に沈み込んだ物質がプルーム源に含まれていることを示しており、マンツル深部へこれらの液相濃集元素が沈み込んでいる証拠とされている (Hofmann and White, 1982; Hofmann, 1997; Jackson *et al.*, 2007)。このような、いわゆるリサイクル物質の特徴を示す同位体組成は、揮発性元素においては OIB で明瞭に識別できない。上で挙げた窒素や塩素の例 (Halama *et al.*, 2010; John *et al.*, 2010) においても、いくつかの仮定をおいた上での議論となっている。これは、揮発性元素は軽元素でもあるので、化学的に不活性な希ガスを除き、沈み込み過程における同位体分別が大きく、どのような特徴をもってして、太古に沈み込んだ成分と見なしてよいか議論が分かれるためであろう。

3. マンツル中の「海水起源」の希ガス

希ガスは (1) 大気や海水、海洋地殻、堆積物などの表層の物質と、マンツルで大きく異なる同位体比と元素比を持つ、(2) 化学的に不活性であるため、元素比や同位体比の変化の要因としては、混合や拡散、放射壊変起源同位体の付加などの物理的過程のみを考慮すればよい、(3) 沈み込む物質に比べマンツルにおける存在度が小さい、といった特徴をもつ。従って表層での二次的な混入による影響と区別できれば、マンツルに沈み込んだ成分の寄与に極めて敏感なトレーサーとして利用できる。ここからは希ガスと、さらにそれに相補的な情報を与えるハロゲンについて、近年明らかになってきたマンツルに沈み込んだ成分と、それらから新たに得られた水の沈み込み過程に関する制約について紹介したい。

沈み込んだ「大気的な」希ガス成分と、表層で混入した成分は、他の希ガスや元素の同位体との相関から見分けることができる。Sarda *et al.* (1999) は、Pb 同位体比からみてリサイクル物質の寄与が大きい MORB 試料ほど、低い⁴⁰Ar/⁶⁶Ar 比を持ち、かつ大西洋全域の試料が同一のトレンドで説明できることを示した。そしてこのことから、広範囲の MORB 源マンツル中に少量ではあるが不均質に、沈み込んだ大気起源アルゴンが存在していると主張した。

また Matsumoto *et al.* (2001) は、北海道の幌満かんらん岩体の試料から、マンツル起源である³He と一定の比をもって大気起源の³⁶Ar が抽出されたことから、この大気起源³⁶Ar が沈み込みによりマンツルに持ち込まれた成分と結論づけた。同様の起源と考えられる大気起源³⁶Ar はオーストラリアや、韓国・済州島のかんらん岩捕獲岩でも見出されている (Matsumoto *et al.*, 2002; 角野ほか, 2005)。ただしこれらの試料は沈み込み帯のマンツル物質であり、大気起源³⁶Ar は Subduction barrier により地表に戻される途中でマンツルウェッジに残ったものである可能性がある。従ってこのような大気起源³⁶Ar が、さらに深部のマンツルに存在しているかどうかは不明であった。

さらに Holland and Ballentine (2006) は、アメリカ南西部ニューメキシコ州の CO₂ ガス井に含まれる希ガスの同位体組成を高精度で測定し、表層で混入した大気や地下水由来の成分の寄与を完全に除いた、マンツル成分の全希ガス元素・同位体組成を得た。そしてそれをもとに、全地球規模で対流しているマンツ

ルの非放射壊変起源希ガスが、沈み込んだ海水に起源を持つと主張した。彼らの得たデータと、それに関する議論を以下にやや詳しく述べる。

まず、彼らは CO₂ ガスのネオン同位体比、すなわち²⁰Ne/²²Ne 比と²¹Ne/²²Ne 比の関係が直線を成し、あらかじめよく混合していた (大気+地殻) 成分と、マンツル成分の混合により説明できることに着目した (Fig. 1)。この直線と、すでに MORB の急冷ガラス試料で見出されていた大気とマンツル成分の混合線、いわゆる MORB ライン (Sarda *et al.*, 1988) の交点として、彼らはマンツルのネオン同位体比を²⁰Ne/²²Ne = 12.49 ± 0.04, ²¹Ne/²²Ne = 0.0578 ± 0.0003 と決定した。それまでマンツルの端成分が MORB ラインのどこに存在するかは、明らかになっていなかった。これは原理的に、大気成分が全く含まれていないことが保証された試料が、地表で得られないためである。Honda *et al.* (1991) は、マンツルのもとのネオン同位体組成 (マンツルにおいては、もとの数が最も少ない同位体²¹Ne に対し、U や Th に由来する α 粒子や中性子による核反応¹⁸O (α, n) ²¹Ne と²⁴Mg (n, α) ²¹Ne により生じた核反応起源²¹Ne が付加し、²¹Ne/²²Ne 比が初生値よりも高くなっている) が太陽組成と等しく、²⁰Ne/²²Ne 比は 13.8 と主張していた。これに対し Trieloff *et al.* (2000; 2003) は、大気成分の混入に敏感な指標である⁴⁰Ar/⁶⁶Ar 比がどれほど高くなっても (つまり大気成分の寄与がどれほど小さくなくても)、MORB や OIB 試料の²⁰Ne/²²Ne 比が 12.5 程度で頭打ちになることから、マンツルに捕獲されているネオンは太陽組成そのままではなく、ある種の隕石や月の表層に特徴的に見られる、Ne-B と呼ばれる成分に近いと論じていた。Holland and Ballentine (2006) の決定したマンツルの組成は、後者を支持している。なおこの成分の実体は、固体物質の表面に打ち込まれた太陽風ネオンであり、同位体ごとに打ち込まれる深さが異なり (Grimberg *et al.*, 2006)、さらに表面の最表層が剝離により失われることで、全体として太陽組成より²⁰Ne/²²Ne 比が低くなったものと考えられている (Raquin and Moreira, 2009)。Holland and Ballentine (2006) と、それに先行する Ballentine *et al.* (2005) はこのようにしてマンツルのネオン同位体組成を決定したが、MORB と CO₂ ガスに含まれるマンツル成分がいずれも、全地球規模で対流しているマンツルに由来すると仮定していることには注意が必要である。例えば OIB のもとのブルーム源

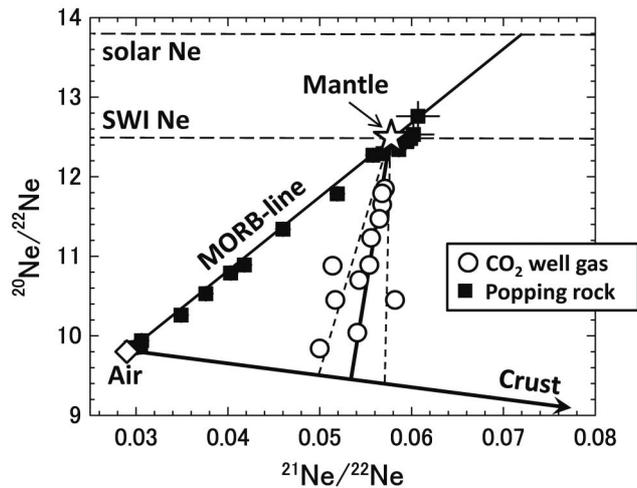


Fig. 1 Three-isotope plot for neon in CO₂ well gases obtained from New Mexico, USA (open circles, Holland and Ballentine, 2006) and popping rock, anomalously gas-rich MORB glass obtained from the North Atlantic (solid squares, Moreira *et al.*, 1998; Kunz, 1999). The MORB-correlation line was obtained from the work of Sarda *et al.* (1988). The mixing between the groundwater and the magmatic fluid produces a unique mixing line when the magmatic CO₂ makes contact with the groundwater, which contains dissolved atmospheric neon (Air) and accumulated crustal ²¹Ne (Crust). The intersection of this mixing line with the MORB line provides an unambiguous resolution to the convecting mantle neon isotope composition, which is labeled as “Mantle.” The resolved ²⁰Ne/²²Ne value of the convecting mantle (12.5) significantly differs from that of solar neon (13.8), as proposed by Honda *et al.* (1991), and is instead close to that of the solar wind-implanted (SWI) neon found in gas-rich meteorites and lunar soil as pointed out by Trieloff *et al.* (2000).

はこれと独立した、始源的なネオンに富むことにより核反応起源²¹Neの寄与が相対的に小さい、すなわち²¹Ne/²²Ne比が MORB 源マントルより低いネオンを含む始源的マントル (Honda *et al.*, 1991; Trieloff *et al.*, 2000; 2003; Mukhopadhyay, 2012) と考えられている。

さらに Holland and Ballentine (2006) は、CO₂ガスの²⁰Ne/²²Ne比と²¹Ne/²²Ne比に、任意の一つの希ガス同位体と²²Neの比を加えた三つの同位体比で三次元プロットを作り、試料のデータが一つの平面上に乗ることを示した。試料が三成分の混合で説明できるならば、分母が共通の三つの同位体比で三次元的にプロットした場合、試料の分布は必ず一つの平面を成す。ここでの三成分とは大気・地殻・マントル成分であるので、この平面と、先に求めたマントルのネオン同位体比の交点から、マントル成分の希ガス同位体比を決定できる。こうして得られた、マントルの非放射壊変起源希ガスの元素比は、太陽組成や大気よりは海

水に近く、さらに海水からの若干のずれは少量の堆積物を加えれば説明できる (Fig. 2a)。Holland and Ballentine (2006) はこれらの特徴を、堆積物中の間隙水が地球史を通じてマントルに沈み込み続けてきた証拠と結論づけた。

しかし一方で、CO₂ガスの貯留層の形成過程と、それがいかにして対流するマントルから希ガスを獲得したかについては、不明な点が多い。そのため例えば、MORB 源マントルとは異なる組成の大陸下マントルの希ガスが、CO₂ガス貯留層に到るまでに元素分別した結果、たまたま海水に近い元素比になった可能性は否定できない。そこで Holland and Ballentine (2006) は、揮発性元素を大量に含むことから最も MORB 源マントルの組成を保持している popping rock のデータ (Moreira *et al.*, 1998) に対して CO₂ガスと同じ解析を行い、マントル成分の非放射壊変起源希ガスの元素比が、CO₂ガスで得られたものとよく似た、海水に近い特徴を持つことを示した。これをもとに彼らは、

形成過程の全く異なる CO₂ガスと popping rock で様々な分別過程の結果、どちらも海水中の希ガスに似た特徴を偶然示すようになったと考えるよりは、全地球規模で対流するマンタルの特徴を直接反映している

と考えた方が合理的と論じている。さらに彼らは、こうして得られたマンタル成分の元素比と、CO₂ガスの非放射壊変起源キセノン (¹²⁴Xe, ¹²⁶Xe, ¹²⁸Xe, ¹³⁰Xe) の同位体比をもとに、マンタル中の非放射壊変起源ア

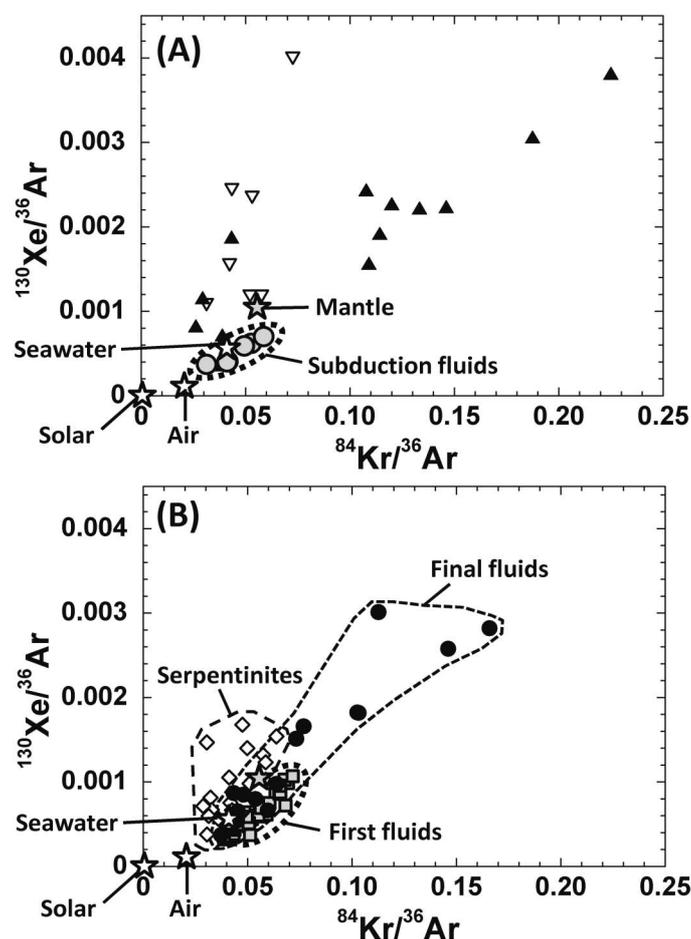


Fig. 2 Ratios of non-radiogenic noble gas isotopes, including ¹³⁰Xe/³⁶Ar and ⁸⁴Kr/³⁶Ar. The mantle composition (gray star) determined from the CO₂ well gases and MORB popping rock by Holland and Ballentine (2006) can be explained by the mixing between the seawater (Allègre *et al.*, 1986/87) and the ocean sediment (Matsuda and Nagao, 1986; Staudacher and Allègre, 1988) (solid triangles). Open triangles represent altered oceanic crust obtained from the work of Staudacher and Allègre (1988). Solar and air compositions are from Wieler (2002) and Ozima and Podosek (2002), respectively. (A) Crush-released subduction fluids (gray circles) from serpentine micro-inclusions in the Higashi-akaishi peridotite (Sumino *et al.*, 2010) plot close to the seawater composition but are clearly distinct from potential atmospheric contamination. The small deviation of the subduction fluids from seawater can be best explained by the contributions of ocean sediments and/or slight atmospheric contamination. (B) Serpentinities (open diamonds) scatter around seawater composition, whereas their breakdown fluids preserved in fluid inclusions in olivine-pyroxene veins in serpentinites (first fluids: gray squares, final fluids: solid circles) form a trend from seawater (+ minor air) towards enrichment in heavier noble gases (Kendrick *et al.*, 2011).

ルゴンとクリプトンのほぼ全て、そして同キセノンの8割は、堆積物中の間隙水の沈み込みにより説明できるとしている。

4. マントルウエッジかんらん岩の希ガスとハロゲンに遺された、間隙水由来の水が沈み込んだ証拠

このように Holland and Ballentine (2006) は、テクトニックセッティングも形成過程も全く異なる中央海嶺玄武岩と CO₂ガス井で、共通した海水的な組成を見出し、マントルほぼ全体に、沈み込んだ間隙水起源の希ガスが含まれている可能性を示した。しかし Matsumoto (2006) が指摘しているように、堆積物中の間隙水に含まれていた希ガスが、どのような過程を経てマントル対流に巻き込まれるに到ったかを明らかにする必要がある。Matsumoto *et al.* (2001) が示したような、沈み込み由来と考えられる大気アルゴンを含む沈み込み帯のマントルかんらん岩では、含まれる希ガス量が少ないために、地表や実験室で混入した大気成分の寄与 (Ballentine and Barfod, 2000) が相対的に大きい。加えて沈み込み帯のマントルかんらん岩に対する間隙水起源の希ガスの寄与は、CO₂ガスや popping rock に対する寄与と比べて大きいと予想されるため、ネオンやキセノンの同位体比はより大気値に近い可能性が高い。そのためそこからマントル成分を識別し、端成分の非放射壊変起源希ガスの同位体比や元素比を求めることは困難である。さらに沈み込んだスラブから放出された流体がメルト形成を経て、マントルウエッジ最上部に到り、マントルかんらん岩に捕獲されるまでに、希ガスの元素比が分別している可能性もある (Patterson *et al.*, 1994; Yamamoto *et al.*, 2009)。

そこで Sumino *et al.* (2010) は、沈み込んだスラブ直上でマントルウエッジに侵入した流体を捕獲したと考えられている、四国・三波川変成帯の東赤石かんらん岩に注目した。このかんらん岩体は、ほぼかんらん石のみから構成されるダナイトから成り、その外周は蛇紋岩化が進んでいる。蛇紋石の形態としては、岩体の上昇時に広範な蛇紋岩化により形成された高温相であるアンティゴライトと、かんらん石の風化に伴い粒界に形成されている、最も低温で安定なりザーダイト、そして主に粗粒かんらん石中にブルーサイトを伴う微細包有物として含まれるクリソタイル、の三種類がある。地質温度計・圧力計と変形構造に基づく変成

履歴の解析から、榎並・水上 (2004), Mizukami *et al.* (2004), Mizukami and Wallis (2005) らは、東赤石かんらん岩体は、もともと深度60 km 程度のマントルウエッジにあったかんらん岩が、沈み込むスラブに引きずられて深さ100 km 程度まで沈み込んだ後、スラブからの流体 (水) の付加により外周が蛇紋岩 (アンティゴライト) 化し、岩体全体の比重が小さくなったことで浮力を得て上昇したことを明らかにした。クリソタイル—ブルーサイトの微細包有物は、岩体が下降から上昇に転じる直前、深さ100 km 程度でかんらん石に侵入し、包有物として捕獲された水に富む流体が、岩体の上昇後に周囲のかんらん石と反応して形成されたと考えられている (Mizukami *et al.*, 2004)。従ってこの流体には、マントルウエッジ内での上昇過程における影響を受ける前の、スラブ直上で捕獲された初生的なスラブ由来流体の組成が遺されていると期待される。

この微細包有物に保持されている、スラブ流体の希ガスの特徴を明らかにする上で障害となるのが、その他の蛇紋石の存在である。例えば10 μm の大きさの微細包有物 (Mizukami *et al.*, 2004) のもとの流体が、仮に海洋深層水と同程度の、 $6 \times 10^{-11} \text{ mol g}^{-1}$ の ³⁶Ar (Allègre *et al.*, 1986/87) を含んでいた場合、包有物1個に含まれる ³⁶Ar は、蛇紋石の含水量を13 wt%, 密度を2.5 g cm⁻³ とすると、約 $1 \times 10^{-20} \text{ mol}$ となる。希ガスは他の元素よりはるかに微量でも検出可能であるが、それでも ³⁶Ar の検出下限は $2 \sim 5 \times 10^{-18} \text{ mol}$ 程度 (Sumino *et al.*, 2008; Nagao *et al.*, 2011) である。従ってレーザーなどを用いて一つの微細包有物から希ガスを抽出して同位体組成を求めることは、現時点では不可能である。また試料には様々な粒径のかんらん石や蛇紋石が複雑な構造を持って含まれるため、試料を粗砕きした後に、まとまった量の微細包有物を含むかんらん石だけを分離することも難しい。そこで Sumino *et al.* (2010) では試料からの希ガス抽出を工夫することで、微細包有物から選択的に希ガスを抽出した。まず試料を真空中で800°C 程度まで段階的に加熱し、アンティゴライトとリザーダイトを脱水分解させ、希ガスを抽出・分析する。この際、微細包有物も脱水分解するが、加熱に強いかんらん石に内包されているため、流体包有物に戻るだけでその流体 (と希ガス) は、試料から放出されない。そして真空中から外に出さないまま、試料を機械的に破碎することで、かんらん石からの希ガス放出と、新たな大気成分

の混入を抑えたまま、もとは微細包有物であった流体包有物から希ガスを選択的に抽出した。

こうして得られた微細包有物のヘリウム-アルゴン同位体組成は、あらかじめ混合していた大気・海水と放射壊変起源成分に、マンツル成分が付け加わったことで説明できる (Fig. 3)。マンツル成分はかんらん岩に本来含まれていたと考えられるので、微細包有物の形成とともに、大気 (海水) と放射壊変起源成分の混合した希ガスが取り込まれたことになる。またこの、マンツル成分を除く二者の混合比はどの試料でもほぼ一定なことから、大気成分が様々な割合で含まれる風化による変質や実験室における混入によるものとは考えにくい。また放射壊変起源成分が、岩体が地表に定置した後、微細包有物内のウラン、トリウム、カリウムから生じたものとも考えにくい。さらに微細包有物の形成は深度100 km のマンツル中と考えられる (Mizukami *et al.*, 2004) ので、岩体が地表に到達した後、地殻由来の放射壊変起源成分と大気成分を含む地下水などから希ガスが加わったと考えることも難

しい。これらのことから Sumino *et al.* (2010) は、放射壊変起源成分は沈み込んだスラブ中の堆積物や地殻に蓄積していたものと考え、微細包有物の希ガス同位体組成は、スラブに含まれていた、大気ないし海水起源の希ガスが、深さ100 km 程度のマンツルまで沈み込んだ後に、スラブ起源流体とともにマンツルウエッジへ移動した証拠と結論づけた。

さらに非放射壊変起源の重い希ガスの元素比 (Fig. 2a) からは、ヘリウムとアルゴンの同位体比では区別できなかった大気成分と海水成分が明瞭に識別でき、微細包有物に含まれていたのは海水由来の希ガスであり、やはり堆積物起源の希ガスとの混合で説明されることが示された。すなわち希ガス同位体比と元素比から、海水と堆積物がスラブ起源流体中の希ガスの源であることが明らかになった。

そしてさらに海水が沈み込んだプロセスに制約を加えるべく、Sumino *et al.* (2010) では微細包有物のハロゲン組成を求めた。原子炉を用いて試料に中性子を照射すると、中性子捕獲反応により、ハロゲン元素

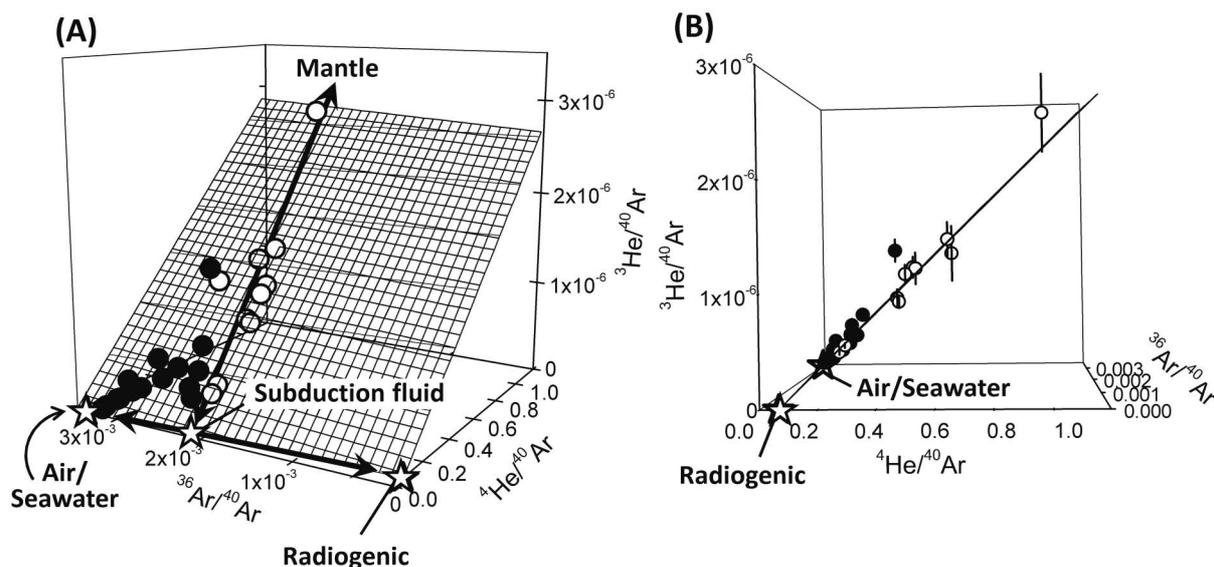


Fig. 3 (A) Correlations of ${}^3\text{He}/{}^{40}\text{Ar}$ and ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}$ with ${}^{36}\text{Ar}/{}^{40}\text{Ar}$ obtained via the crushing (open circles) and pre-crushing heating (solid circles) of the Higashi-akaishi peridotite, as shown in the plane of best fit to the data. (B) Rotated graph to view the plane edge-on (after Sumino *et al.*, 2010). Error bars are 1 sigma uncertainties for ${}^3\text{He}/{}^{40}\text{Ar}$ ratios. The good fit to a plane indicates that the elemental and isotopic compositions can be explained by the same three end-member components (air/seawater, mantle, and radiogenic designated in the figure) for all samples. The slab-derived fluid composition yielded from the linear trend formed based on the crushing data is a mixture of air/seawater and radiogenic components, both of which had subducted to the mantle at a depth of 100 km and were mixed well before they were released to the mantle wedge to be incorporated into the serpentine micro-inclusions in the Higashi-akaishi peridotite.

Table 2 Isotopes determinable with the noble gas method, nuclear reactions, and noble gas isotope products.

Reactant	Process	Product
^{37}Cl	(n, γ) ^{38}Cl (β^-)	^{38}Ar
^{39}K	(n, p)	$^{39}\text{Ar}^*$
^{40}Ca	(n, α)	$^{37}\text{Ar}^*$
^{79}Br	(n, γ) ^{80}Br (β^-)	^{80}Kr
^{81}Br	(n, γ) ^{82}Br (β^-)	^{82}Kr
^{82}Se	^{83}Sr (β^-) ^{83}Br (β^-)	^{83}Kr
^{127}I	(n, γ) ^{128}I (β^-)	^{128}Xe
^{130}Ba	(n, γ) ^{131}Ba (EC) ^{131}Cs (EC)	^{131}Xe
^{130}Te	^{131}Te (β^-) ^{131}I (β^-)	^{131}Xe
^{235}U	(n, fission)	^{83}Kr , ^{84}Kr , ^{86}Kr ^{131}Xe , ^{132}Xe , ^{134}Xe , ^{136}Xe

* Radioactive.

やその他の特定の元素が、それぞれ対応する希ガス同位体に変換される (Table 2)。この試料を希ガス同位体分析することで、試料中のこれらの元素を定量できる。この手法 (Kendrick (2012) は noble gas method と呼んだが、ここでは希ガス化法と呼ぶ) の原理は、年代測定法として古くから用いられている ^{40}Ar - ^{39}Ar 法や I-Xe 法と同じである。これを多元素の同時分析に拡張すると、以下の三点のように、他の分析手法では得難い利点がある (Turner, 1965; 1988; Böhlke and Irwin, 1992a; Johnson *et al.*, 2000; Sumino *et al.*, 2010; Kendrick, 2012)。(1) 希ガス質量分析は数千~数万個程度の希ガス原子の超高感度検出が可能 (Sumino *et al.*, 2001; 2008; Nagao *et al.*, 2011) ため、もとの元素から希ガス同位体への変換率 (10^{-6} ~ 10^{-5} 程度) を差し引いても、他の分析手法に比べて二桁以上高い感度で検出できる。(2) 試料中で同じサイトに含まれている、Table 2に挙げた元素を、希ガス同位体分析のみで同時に定量できる。(3) 段階加熱や破碎、レーザー抽出といった、それぞれに特徴をもつ希ガス抽出法を用いることで、試料中の複数のサイトに保持されている、起源の異なる希ガスとハロゲンを系統的に識別でき、かつ試料表面に吸着した混入成分 (コンタミネーション) も除くことができる。

希ガス化法と、段階加熱並びに破碎法を組み合わせることで求めた東赤石かんらん岩の微細包有物のハロゲン元素比は、海水と比べるとヨウ素濃度が相対的に極めて高い、堆積物中の間隙水に似たものであった (Fig. 4)。間隙水の高い I/Cl 比は、堆積物中のヨウ素を含む有機物が続成作用により分解し、放出されたヨ

ウ素が間隙水へと濃集した結果と考えられている (Kennedy and Elderfield, 1987a; 1987b; Martin *et al.*, 1993; Fehn *et al.*, 2006; Muramatsu *et al.*, 2007)。東赤石かんらん岩中の微細包有物は、それよりも若干高い I/Cl を持つが、西太平洋で採取された海底堆積物の I/Cl 比 (Chavrit *et al.*, person. commun.) はさらに高いことから、希ガス同様に若干の堆積物起源の成分を加えることで、このハロゲン組成は無理なく説明できる。

以上のことから、東赤石かんらん岩に見られる微細包有物は、深さ 100 km のマントルウエッジで直下のスラブから供給された流体を起源とし、もとは深海堆積物中の間隙水に含まれていた希ガスとハロゲンを保持していることが明らかになった。これまで、希ガスの沈み込みは漠然とした可能性を論じる程度であったが、Sumino *et al.* (2010) は、希ガスだけでなくハロゲンを指標として導入することにより、その起源が堆積物中の間隙水であることを明瞭に示した最初の例と言える。

5. 希ガスとハロゲンの沈み込みに蛇紋石の果たす役割

こうして Holland and Ballentine (2006) が示したマントル中の、海水に似た組成の希ガスが、間隙水起源であった可能性が高まった。しかし依然として問題なのは、いかにして堆積物中の間隙水をマントルウエッジに持ち込むかである。仮に堆積物や海洋地殻に含まれる含水鉱物を介して、間隙水に存在していた希ガスとハロゲンがマントルに持ち込まれたとすると、

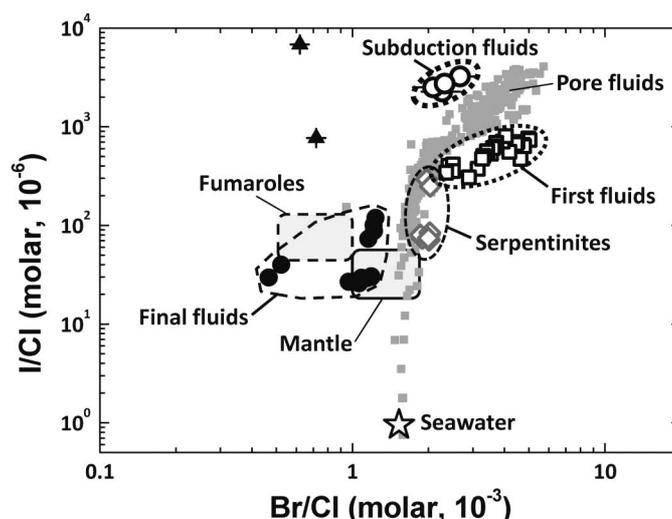


Fig. 4 I/Cl against Br/Cl for the subduction fluids trapped in serpentine micro-inclusions in the Higashi-akaishi peridotite (open circles) was obtained from the work of Sumino *et al.* (2010), and the serpentinites (open diamonds) and their breakdown fluids (first fluids: open squares, final fluids: solid circles) were obtained from the work of Kendrick *et al.* (2011). The “mantle” and “fumaroles” boxes represent the ranges of the halogen ratios of mantle-derived materials (MORB and diamonds, Johnson *et al.*, 2000) and of volcanic fumaroles (Böhlke and Irwin, 1992b). The Higashi-akaishi peridotites exhibited high I/Cl compared to the seawater (designated star), mantle, and arc volcanic gases. Similarly high I/Cl values have been reported for pore fluids (Kastner *et al.*, 1990; Matrin *et al.*, 1993; Fehn *et al.*, 2006; Muramatsu *et al.*, 2007) (solid squares). One of the two data for marine sediment solid phase from northwestern Pacific (Chavrit *et al.*, person. commun.) (solid triangles) exhibited a high I/Cl similar to the case of the Higashi-akaishi peridotite.

それらがスラブ起源流体とともに東赤石かんらん岩に捕獲されるまでには、堆積物や海洋地殻内における含水鉱物の生成や、沈み込みに伴う含水鉱物の脱水分解と、含水鉱物間での水の受け渡しなど、様々な過程を経由しなければならない。希ガスとハロゲン各元素の含水鉱物や水への溶解度は、それぞれ大きく異なると予想される (Zaikowski and Schaeffer, 1979; Pyle and Mather, 2009)。従って希ガスとハロゲンの沈み込みに含水鉱物が介在すると、Fig. 2a や Fig. 4 で示したような、間隙水本来の組成に近い希ガスとハロゲンの元素比を保持できないと考えられる。すなわち深さ100 km のマンタルウエッジまで間隙水起源の希ガスとハロゲンを持ち込むプロセスにおいて、希ガスとハロゲンについて閉鎖系を保ったまま、水の移動が起こらなければならない。

Holland and Ballentine (2006) が求めたマンタル中の ^{36}Ar の量を説明するには、年間 $1 \times 10^{14}\text{g}$ 程度の間隙水がマンタル深部へ沈み込む必要があるが、これは

海溝から実際に沈み込む間隙水の量 ($8 \times 10^{14}\text{g/year}$, Jarrard, 2003) の12%程度に相当する。間隙水は付加体でもとの量の90%以上が絞り出され (Bray and Karig, 1985; von Huene and Scholl, 1991), さらに前弧域のマンタルウエッジにも放出され蛇紋岩を形成している (Bostock *et al.*, 2002; Hyndman and Peacock, 2003; Katayama *et al.*, 2009)。そのため、堆積物中の間隙水のうち12%もの量が、そのままの形でマンタル深部に持ち込まれるとは考えにくい。

そこで Sumino *et al.* (2010) は、蛇紋岩化したスラブマンタルが、間隙水由来の希ガスとハロゲンを保持している可能性を指摘した。既に述べたように、海洋地殻の直下のマンタルかんらん岩は、沈み込む直前のプレートの折れ曲がりによって断層が生じ、それに沿って海水が浸入することで蛇紋岩化していると考えられている (Seno and Yamanaka, 1996; Peacock, 2001; Ranero *et al.*, 2003)。Faccenda *et al.* (2009) はこの過程をコンピュータシミュレーションで再現

し、折れ曲がった海洋地殻とマントルかんらん岩に生じた亀裂に沿った、圧力勾配を持った浸透流として、上部の堆積物から間隙水が浸入することを示した。従って蛇紋石化の際に、間隙水中の希ガスとハロゲンの大半が蛇紋石に取り込まれれば、蛇紋石化に伴うこれらの元素の分別は顕著に起こらず、沈み込むスラブマントル中の蛇紋石が、東赤石かんらん岩で見られたような希ガスやハロゲンの組成を持ちうると思われる。蛇紋石が最大で0.2~0.5 wt%もの塩素を含みうる (Sharp and Barnes, 2004; Bonifacie *et al.*, 2008) ことは分かっている。しかし他のハロゲンと希ガスの蛇紋石への溶解度については、Zaikowski and Schaeffer (1979) など先駆的な研究があるのみで、正確にはほとんど求められていないので、これからの研究が待たれる。

スラブマントルの蛇紋石からの脱水は、沈み込むスラブの温度が比較的高い場合には深度100 km までにほぼ完了すると考えられる (van Keken *et al.*, 2011)。三波川変成帯の温度—圧力履歴は、マントルウエッジが通常のスラブより高温であったことを示唆している (榎並・水上, 2004; Mizukami and Wallis, 2005)。このため蛇紋石からの脱水が効率よく起こり、間隙水由来の希ガスとハロゲンを含む流体が、スラブ直上のマントルウエッジかんらん岩に受け渡されたと考えることができる。一方とくに冷たいスラブでは、スラブマントル中の蛇紋石から、含水鉱物である phase A に水が受け渡されると考えられている (Schmidt and Poli, 1998; Rüpke *et al.*, 2004; van Keken *et al.*, 2011)。Phase A は蛇紋石と同程度に水を含むことができる (Ohtani, 2005)。もし蛇紋石から phase A に、水とともに希ガスとハロゲンが受け渡されれば、すなわち phase A が蛇紋石と同程度に希ガスとハロゲンを含むことができれば、さらにマントル深部へと間隙水起源の希ガスとハロゲンを持ち込む可能性がある。そしてより深部のマントルで分解した phase A から放出された希ガスとハロゲンは、やがては全地球規模のマントル対流に巻き込まれるかもしれない。Burgess *et al.* (2009) はダイヤモンドの包有物に含まれるハロゲンが、塩素に比べ相対的に臭素とヨウ素に富むことを報告している。その際の臭素とヨウ素の比は、マントル中における値を保っている場合が多いことから、Burgess *et al.* (2009) はマントル中での流体の移動中に、塩素が失われたと解釈している。しかしいくつかの地域のダイヤモンドには、ヨウ

素の濃集の程度が臭素のそれよりも高く、間隙水とほぼ同じ Br/Cl-I/Cl 比を持つものもある。これがマントル深部へと沈み込んだ、間隙水由来のハロゲンなのかもしれない。

Kendrick *et al.* (2011) は、蛇紋岩に含まれる希ガスとハロゲンの組成と、また蛇紋石の脱水過程においてその組成がどのように変化するかを調べた。彼らはアルプスのかんらん岩体に含まれる蛇紋岩と、それに含まれるかんらん石—輝石脈に注目し、Sumino *et al.* (2010) と同様に希ガス同位体分析と、希ガス化法によるハロゲン分析を行った。かんらん石—輝石脈は蛇紋岩の脱水に伴って形成しており、それに含まれる流体包有物は、脱水した流体の一部を捕獲したものと考えられている。蛇紋岩の希ガス組成が比較的ばらついているのに対して、それから脱水した流体は、海水に若干の大気を加えた組成から、重い希ガスに富む方向に分別したトレンドを形成する (Fig. 2b)。また、初期の脱水 (アンティゴライト+ブルーサイト→かんらん石+水) による流体 (first fluids) よりも、その後さらに残ったアンティゴライトが完全に脱水して放出される流体 (final fluids) の方が、その程度は大きい。蛇紋岩には蛇紋石以外の鉱物も含まれ、また大気成分は風化あるいは分析に伴う混入で説明できるので、蛇紋石に本来含まれる希ガスの元素比は、やはり海水に近いと考えられる (Kendrick *et al.*, 2011)。蛇紋石から脱水した流体のトレンドは、東赤石かんらん岩に捕獲されたスラブ由来流体が作るトレンドと完全に重なり、マントルの組成もその中に含む (Fig. 2a, b)。したがって蛇紋石の脱水の際の元素分別だけで全てが説明でき、Holland and Ballentine (2006) と Sumino *et al.* (2010) が指摘した、堆積物由来の希ガスの寄与は必ずしも必要ないかもしれない。しかし下で述べるように、ハロゲン元素比からは依然として堆積物の寄与が不可欠なので、完全に否定できるわけでもない。

一方、Kendrick *et al.* (2011) による蛇紋石と、その脱水した流体のハロゲン組成は、東赤石かんらん岩で求められたスラブ由来流体のハロゲン組成とは一致していない (Fig. 4)。蛇紋石のハロゲン組成は間隙水の組成の範囲に収まっているが、ヨウ素の濃集度は東赤石かんらん岩の高い I/Cl 比を説明できるほど高くはない。またそれが脱水して放出された水は、初期の脱水 (first fluids) ではヨウ素よりはむしろ臭素により富む傾向を示し、完全脱水 (final fluids) にあ

たつては、逆に臭素・ヨウ素ともに欠乏するような分別をしている。従って初期値となる蛇紋石のハロゲン組成が異なっているだけでは、東赤石でみられたスラブ由来流体の組成、とくに高い I/Cl 比を説明できない。希ガスに比べハロゲンは、とくに塩素が蛇紋石や角閃石など含水鉱物に入りやすい (Ito *et al.*, 1983; Straub and Layne, 2003; Sharp and Barnes, 2004; Bonifacie *et al.*, 2008) ことから、その元素比はより大きく変動しやすく、沈み込み帯ごとに異なる特徴を示す可能性も考えられる。現時点ではこれを議論するための堆積物や蛇紋岩のデータが絶対的に不足していることが、今後解決すべき課題と言える。

6. 終わりに—天然試料の地球化学的データに基づく、水と揮発性元素の沈み込み挙動の解析に向けて—

はじめに述べたように、スラブの沈み込みに伴い、どの程度の量の揮発性元素がマンツルへと沈み込み、沈み込み帯での Subduction barrier により地表へと戻り、深部のマンツルへ沈み込むかは、マンツル中の含水量を決定する上で不可欠な情報である。マンツル内の水は、対流による物質循環の程度を規定するマンツル物質のレオロジーを大きく変え、マンツル物質の融点を左右することで分化過程に影響を及ぼし、地震波速度も変えるため地震波トモグラフィで観測されるマンツル内の構造の解釈にも影響する (van Keken *et al.*, 2003; Bolfan-Casanova, 2005)。従ってマンツル中の含水量の決定は、地球科学的に重要な研究課題である。マンツル内にどの程度の水が含まれているかは、高温高压実験による構成鉱物ごとの最大含水量に基づく上限値としては求められている (Bolfan-Casanova, 2005; Ohtani, 2005; Hirschmann *et al.*, 2005) が、天然試料の地球化学的データからの制約は少ない。例えば Holland and Ballentine (2006) は、中央海嶺から放出される³He の量と、彼らが見出したマンツル中の海水起源³⁶Ar と始源的³He の比、そして海水中の³⁶Ar の濃度から、MORB 源のマンツルに 40 ppm 程度の水が含まれているとした。一方 MORB ガラスの含水量からの見積もりでは、マンツルには 150 ± 50 ppm 程度の水が含まれていると考えられている (Marty, 2012)。しかしこれらは、実際に MORB を生産しているマンツル部分の含水量の見積もりにすぎない。より深部の、深さ 410~660 km のマンツル遷移層は、無水鉱物の最大含水量から、0.5

~1 wt% の水を含みうる貯留層として提唱されている (例えば Smyth, 1987; Ohtani, 2005)。その実際の含水量は、地震波速度構造からは 700 ppm あるいは 1200 ppm 以上 (van der Meijde *et al.*, 2003; Hirschmann *et al.*, 2005)、電気伝導度からは多くても 1000 ppm 程度 (Yoshino, 2010) などと推定されているが、これに対して地球化学的な制約を加えた例はない。

希ガスやハロゲンは揮発性元素の中では微量成分に過ぎず、マンツル物質の物性に影響を与えることはほとんどない。しかし水への親和性が他の元素よりも高いことと、上で挙げた例 (Sumino *et al.*, 2010; Kendrick *et al.*, 2011) のように互いが相補的な情報を与えることから、地球内部の水の量の制約に重要な役割を果たすと期待される。とくに難揮発性元素の同位体からはその寄与が見過ごされてきた、蛇紋岩化したスラブマンツルにより沈み込む水と揮発性元素の、マンツルへの注入量と沈み込み帯での放出量を明らかにし、深部マンツルへの沈み込み量を、数値計算モデルとは独立の実測値として求めることが、今後重要となる。このためには沈み込み物質のハロゲンや希ガスの特徴をより系統的に調べ、さらに現時点で決定的に欠けている、スラブの沈み込み過程においてこれらの元素がどのように鉱物や流体に分配されるかについて、実験的に明らかにすることが強く求められる。

また本稿では紙数の都合でほとんど触れなかったが、揮発性元素の表層からの沈み込み量とマンツルからの脱ガス量は、大気・海洋の進化史とも密接に関連する。従って本来は、現在と過去の大気・海洋中の揮発性元素の量や同位体比と合わせて検討すべきものである。例えば Parai and Mukhopadhyay (2012) は、カンブリア紀以降現在までの海水準変動を再現することを境界条件として、水のマンツルからの脱ガス量と沈み込み量、さらに Subduction barrier により地表に戻される量を数値計算により求めた。得られた水の沈み込み帯での放出量と、海溝から沈み込んでいく量の比は 0.2~0.4 程度である。この値は背弧よりさらに深部のマンツルへ水が持ち込まれているとする、これまでの数値計算モデルの結果や、沈み込み量/放出量の見積もり (Table 1) を支持している。さらにスラブマンツルの蛇紋岩化の割合は、マンツル部分の上面から 10 km の深さまでの領域で 2~3% と求められ、例えば van Keken *et al.* (2011) による見積もり (深さ 2 km までの領域で 15%, 10 km までに均すと

3%に相当) とよく合っている。

この例のように、数値計算モデルに対する実測からの境界条件として、マントル中の希ガスとハロゲンをはじめとする揮発性元素の量と元素・同位体組成を取り入れ、さらにより深部のマントルに起源を持つとされる OIB やキンバーライト、ダイヤモンドなどの試料の揮発性元素組成と比較することで、天然試料を用いた実測とモデルの両方から、全地球的な揮発性元素の分布と循環過程を明らかにしていきたいと、筆者は考えている。

謝辞

編集委員長の高橋嘉夫博士には、本稿を執筆する機会を与えていただきました。ここで紹介した希ガスとハロゲンの多元素同時分析を用いたマントル物質の研究は、科学研究費補助金(課題番号17740355, 20740314, 23340169, 24109702)ならびに平成18年度日本学術振興会特定国派遣研究者事業(英国)、公益財団法人住友財団・2010年度基礎科学研究助成、公益財団法人稲盛財団・平成23年度研究助成の援助のもとで遂行されてきました。試料の中性子照射ならびに照射後試料の取り扱い、東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センターと、東京大学アイソトープ総合センターの共同利用により行っています。共同研究者の水上知行博士と Simon Wallis 博士には、鍵となる貴重な試料を提供していただきました。長尾敬介博士、Chris Ballentine 博士、Ray Burgess 博士には、研究を進めていく上で必要な技術と知識を授けていただきました。査読者の山本順司博士と西尾嘉朗博士には、本稿の修正に当たり多くの有益なコメントをいただきました。ここに記して感謝いたします。

引用文献

- Allègre, C. J., Staudacher, T. and Sarda, P. (1986/87) Rare gas systematics: formation of the atmosphere, evolution and structure of the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **81**, 127–150.
- Alt, J. C. (1995) Sulfur isotopic profile through the oceanic crust: Sulfur mobility and seawater-crustal sulfur exchange during hydrothermal alteration. *Geology*, **23**, 585–588.
- Alt, J. C., Garrido, C. J., Shanks, W. C., Turchyn, A., Padrón-Navarta, J. A., López Sánchez-Vizcaíno, V., Gómez Pugnaire, M. T. and Marchesi, C. (2012) Recycling of water, carbon, and sulfur during subduction of serpentinites: A stable isotope study of Cerro del Almirez, Spain. *Earth and Planetary Science Letters*, **327–328**, 50–60.
- Anderson, D. L. (1993) Helium-3 from the mantle: primordial signal or cosmic dust? *Science*, **261**, 170–176.
- Ballentine, C. J. and Barfod, D. N. (2000) The origin of air-like noble gases in MORB and OIB. *Earth and Planetary Science Letters*, **180**, 39–48.
- Ballentine, C. J., Marty, B., Sherwood Lollar, B. and Cassidy, M. (2005) Neon isotopes constrain convection and volatile origin in the Earth's mantle. *Nature*, **433**, 33–38.
- Bebout, G. E. (1996) Volatile transfer and recycling at convergent margins: Mass-balance and insights from high-P/T metamorphic rocks. In: *Subduction: Top to Bottom* (eds. G. E. Bebout, D. W. Scholl, S. H. Kirby and J. P. Platt), American Geophysical Union, pp. 179–193.
- Böhlke, J. K. and Irwin, J. J. (1992a) Laser microprobe analyses of noble gas isotopes and halogens in fluid inclusions: Analyses of microstandards and synthetic inclusions in quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 187–201.
- Böhlke, J. K. and Irwin, J. J. (1992b) Laser microprobe analyses of Cl, Br, I, and K in fluid inclusions: Implications for sources of salinity in some ancient hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 203–225.
- Bolfan-Casanova, N. (2005) Water in the Earth's mantle. *Mineralogical Magazine*, **69**, 229–257.
- Bonifacie, M., Busigny, V., Mével, C., Philippot, P., Agrinier, P., Jendrzewski, N., Scambelluri, M. and Javoy, M. (2008) Chlorine isotopic composition in seafloor serpentinites and high-pressure metaperidotites. Insights into oceanic serpentinitization and subduction processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 126–139.
- Bostock, M. G., Hyndman, R. D., Rondenay, S. and Peacock, S. M. (2002) An inverted continental Moho and serpentinitization of the forearc mantle. *Nature*, **417**, 536–538.
- Bray, C. J. and Karig, D. E. (1985) Porosity of sediments in accretionary prisms and some implications for dewatering processes. *Journal of Geophysical Research*, **90**, 768–778.
- Brudzinski, M. R., Thurber, C. H., Hacker, B. R. and Engdahl, E. R. (2007) Global prevalence of double Benioff zones. *Science*, **316**, 1472–1474.
- Bureau, H., Keppler, H. and Métrich, N. (2000) Volcanic degassing of bromine and iodine: experimental fluid/melt partitioning data and applications to stratospheric chemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, **183**, 51–60.
- Burgess, R., Cartigny, P., Harrison, D., Hobson, E. and Harris, J. (2009) Volatile composition of microinclusions in diamonds from the Panda kimberlite, Canada: Implications for chemical and isotopic heterogeneity in the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 1779–1794.
- Busigny, V., Cartigny, P., Philippot, P., Ader, M. and Javoy, M. (2003) Massive recycling of nitrogen and other fluid-

- mobile elements (K, Rb, Cs, H) in a cold slab environment: evidence from HP to UHP oceanic metasediments of the Schistes Lustrés nappe (western Alps, Europe). *Earth and Planetary Science Letters*, **215**, 27–42.
- Canfield, D. E. (2004) The evolution of the Earth surface sulfur reservoir. *American Journal of Science*, **304**, 839–861.
- Cooper, L. B., Ruscitto, D. M., Plank, T., Wallace, P. J., Syracuse, E. M. and Manning, C. E. (2012) Global variations in H₂O/Ce: 1. Slab surface temperatures beneath volcanic arcs. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **13**, Q03024, doi: 10.1029/2011 GC003902.
- Craig, H., Clarke, W. B. and Beg, M. A. (1975) Excess ³He in deep water on the East Pacific Rise. *Earth and Planetary Science Letters*, **26**, 125–132.
- 海老原充 (1997) 地殻岩石試料中のハロゲン元素存在度. 火山, **42**, S303–S312.
- Eldridge, C. S., Compston, W., Williams, I. S., Harris, J. W. and Bristow, J. W. (1991) Isotope evidence for the involvement of recycled sediments in diamond formation. *Nature*, **353**, 649–653.
- 榎並正樹・水上知行 (2004) 四国中央部・三波川帯, 東赤石超苦鉄質岩体の P-T-D 履歴—ウェッジ・マンツルカンラン岩の沈み込み過程—. 地学雑誌, **113**, 617–632.
- Faccenda, M., Gerya, T. V. and Burlini, L. (2009) Deep slab hydration induced by bending-related variations in tectonic pressure. *Nature Geoscience*, **2**, 790–793.
- Farquhar, J., Bao, H. M. and Thiemens, M. (2000) Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle. *Science*, **289**, 756–758.
- Farquhar, J., Wing, B. A., McKeegan, K. D., Harris, J. W., Cartigny, P. and Thiemens, M. (2002) Mass-independent sulfur of inclusions in diamond and sulfur recycling on early Earth. *Science*, **298**, 2369–2372.
- Fehn, U. (2012) Tracing crustal fluids: Applications of natural ¹²⁹I and ³⁶Cl. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **40**, 45–67.
- Fehn, U., Lu, Z. and Tomaru, H. (2006) Data report: ¹²⁹I/I ratios and halogen concentrations in pore water of Hydrate Ridge and their relevance for the origin of gas hydrates: a progress report. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results Volume 204* (eds. A. Tréhu, G. Bohrmann, M. E. Torres and F. S. Colwell) Ocean Drilling Program, pp. 1–25, doi: 10.2973/odp.proc.sr.204.107.2006.
- Fischer, T. P. (2008) Fluxes of volatiles (H₂O, CO₂, N₂, Cl, F) from arc volcanoes. *Geochemical Journal*, **42**, 21–38.
- Fischer, T. P., Hilton, D. R., Zimmer, M. M., Shaw, A. M., Sharp, Z. D. and Walker, J. A. (2002) Subduction and recycling of nitrogen along the Central American Margin. *Science*, **297**, 1154–1157.
- Grimberg, A., Baur, H., Bochsler, P., Bühler, F., Burnett, D. S., Hays, C. C., Heber, V. S., Jurewicz, A. J. G. and Wieler, R. (2006) Solar wind neon from Genesis: Implications for the lunar noble gas record. *Science*, **314**, 1133–1135.
- Hacker, B. R. (2008) H₂O subduction beyond arcs. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **9**, Q03001, doi: 10.1029/2007 GC001707.
- Halama, R., Bebout, G. E., John, T. and Schenk, V. (2010) Nitrogen recycling in subducted oceanic lithosphere: The record in high- and ultrahigh-pressure metabasaltic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 1636–1652.
- Halmer, M. M., Schmincke, H. -U. and Graf, H. -F. (2002) The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere: a global data set for the past 100 years. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **115**, 511–528.
- 長谷川昭・中島淳一・内田直希・梁田高広・岡田知己・趙大鵬・松澤暢・海野徳仁 (2012) 沈み込み帯の地震の発生機構—地殻流体に規定されて発生する沈み込み帯の地震—. 地学雑誌, **121**, 128–160.
- Hawkesworth, C. J. and Thorpe, R. S. (1982) Isotope characteristics of magmas erupted along destructive plate margins. In: *Andesites: Orogenic andesites and related rocks* (ed. R. S. Thorpe), John Wiley & Sons, 549–571.
- Hilton, D. R., Hoogewerff, J. A., van Bergen, M. J. and Hammerschmidt, K. (1992) Mapping magma sources in the east Sunda-Banda arcs, Indonesia: Constraints from helium isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 851–859.
- Hilton, D. R., Hammerschmidt, K., Teufel, S. and Friedrichsen, H. (1993) Helium isotope characteristics of Andean geothermal fluids and lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, **120**, 265–282.
- Hilton, D. R., Fischer, T. P. and Marty, B. (2002) Noble gases and volatile recycling at subduction zones. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **47**, 319–370.
- Hirschmann, M. M., Aubaud, C. and Withers, A. C. (2005) Storage capacity of H₂O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **236**, 167–181.
- Hiyagon, H. (1994) Retention of solar helium and neon in IDPs in deep sea sediment. *Science*, **263**, 1257–1259.
- Hofmann, A. W. (1997) Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism. *Nature*, **385**, 219–229.
- Hofmann, A. W. and White, W. M. (1982) Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, **57**, 421–436.
- Holland, G. and Ballentine, C. J. (2006) Seawater subduction controls the heavy noble gas composition of the mantle. *Nature*, **441**, 186–191.
- Honda, M., McDougall, I., Patterson, D. B., Dougeris, A. and Clague, D. A. (1991) Possible solar noble-gas component in Hawaiian basalts. *Nature*, **349**, 149–151.
- Honda, M., Phillips, D., Harris, J. W. and Yatsevich, I. (2004) Unusual noble gas compositions in polycrystalline diamonds: preliminary results from the Jwaneng kimberlite, Botswana. *Chemical Geology*, **203**, 347–358.

- Hopp, J. and Ionov, D. A. (2011) Tracing partial melting and subduction-related metasomatism in the Kamchatkan mantle wedge using noble gas compositions. *Earth and Planetary Science Letters*, **302**, 121–131.
- Hurwitz, S., Mariner, R. H., Fehn, U. and Snyder, G. T. (2005) Systematics of halogen elements and their radioisotopes in thermal springs of the Cascade Range, Central Oregon, Western USA. *Earth and Planetary Science Letters*, **235**, 700–714.
- Hyndman, R. D. and Peacock, S. M. (2003) Serpentinization of the forearc mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **212**, 417–432.
- Isshiki, M., Irufuno, T., Hirose, K., Ono, S., Ohishi, Y., Watanuki, T., Nishibori, E., Takata, M. and Sakata, M. (2004) Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle. *Nature*, **427**, 60–63.
- Ito, E., Harris, D. M. and Anderson, A. T. Jr. (1983) Alteration of oceanic crust and geologic cycling of chlorine and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 1613–1624.
- Iwamori, H. (1998) Transportation of H₂O and melting in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, **160**, 65–80.
- Iwamori, H. (2007) Transportation of H₂O beneath the Japan arcs and its implications for global water circulation. *Chemical Geology*, **239**, 182–198.
- Jackson, M. G., Hart, S. R., Koppers, A. A. R., Staudigel, H., Konter, J., Blusztajn, J., Kurz, M. and Russell, J. A. (2007) The return of subducted continental crust in Samoan lavas. *Nature*, **448**, 684–687.
- Jambon, A. and Zimmermann, J. L. (1990) Water in oceanic basalts: evidence for dehydration of recycled crust. *Earth and Planetary Science Letters*, **101**, 323–331.
- Jarrard, R. D. (2003) Subduction fluxes of water, carbon dioxide, chlorine, and potassium. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **4**(5), 8905, doi: 8910.1029/2002 GC000392.
- John, T., Layne, G. D., Haase, K. M. and Barnes, J. D. (2010) Chlorine isotope evidence for crustal recycling into the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **298**, 175–182.
- Johnson, L. H., Burgess, R., Turner, G., Milledge, H. J. and Harris, J. W. (2000) Noble gas and halogen geochemistry of mantle fluids: Comparison of African and Canadian diamonds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 717–732.
- Kamijo, K., Hashizume, K. and Matsuda, J. (1998) Noble gas constraints on the evolution of the atmosphere-mantle system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 2311–2321.
- Kastner, M., Elderfield, H., Martin, J. B., Suess, E., Kvenvolden, K. A. and Garrison, R. E. (1990) Diagenesis and interstitial-water chemistry at the Peruvian continental margin - major constituents and strontium isotopes. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* (eds. E. Suess and R. von Huene), Ocean Drilling Program, pp. 413–440.
- Katayama, I., Hirauchi, K., Michibayashi, K. and Ando, J. (2009) Trench-parallel anisotropy produced by serpentine deformation in the hydrated mantle wedge. *Nature*, **461**, 1114–1117.
- Kendrick, M. A. (2012) High precision Cl, Br and I determinations in mineral standards using the noble gas method. *Chemical Geology*, **292–293**, 116–126.
- Kendrick, M. A., Scambelluri, M., Honda, M. and Phillips, D. (2011) High abundances of noble gas and chlorine delivered to the mantle by serpentinite subduction. *Nature Geoscience*, **4**, 807–812.
- Kennedy, H. A. and Elderfield, H. (1987a) Iodine diagenesis in pelagic deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2489–2504.
- Kennedy, H. A. and Elderfield, H. (1987b) Iodine diagenesis in non-pelagic deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2505–2514.
- Kerrick, D. (2002) Serpentinite seduction. *Science*, **298**, 1344–1345.
- Kerrick, D. M. and Connolly, J. A. D. (1998) Subduction of ophiicarbonates and recycling of CO₂ and H₂O. *Geology*, **26**, 375–378.
- Kerrick, D. M. and Connolly, J. A. D. (2001a) Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, **189**, 19–29.
- Kerrick, D. M. and Connolly, J. A. D. (2001b) Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle. *Nature*, **411**, 293–296.
- Kim, K. H., Nagao, K., Tanaka, T., Sumino, H., Nakamura, T., Okuno, M., Lock, J. B., Youn, J. S. and Song, J. (2005) He-Ar and Nd-Sr isotopic compositions of ultramafic xenoliths and host alkali basalts from the Korean peninsula. *Geochemical Journal*, **39**, 341–356.
- Kunz, J. (1999) Is there solar argon in the Earth's mantle? *Nature*, **399**, 649–650.
- Kushiro, I., Syono, Y. and Akimoto, S. (1968) Melting of a peridotite nodule at high pressures and high water pressures. *Journal of Geophysical Research*, **73**, 6023–6029.
- Le Cloarec, M. -F. and Marty, B. (1991) Volatile fluxes from volcanoes. *Terra Nova*, **3**, 17–27.
- Lupton, J. E. and Craig, H. (1975) Excess ³He in oceanic basalts: evidence for terrestrial primordial helium. *Earth and Planetary Science Letters*, **26**, 133–139.
- Martelli, M., Bianchini, G., Beccaluva, L. and Rizzo, A. (2011) Helium and argon isotopic compositions of mantle xenoliths from Tallante and Calatrava, Spain. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **200**, 18–26.
- Martin, J., Gieskes, J., Torres, M. and Kastner, M. (1993) Bromine and iodine in Peru margin sediments and pore fluids: Implications for fluid origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 4377–4389.

- Marty, B. (2012) The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, **313-314**, 56–66.
- Marty, B., Trull, T., Lussiez, P., Basile, I. and Tanguy, J. -C. (1994) He, Ar, O, Sr and Nd isotope constraints on the origin and evolution of Mount Etna magmatism. *Earth and Planetary Science Letters*, **126**, 23–39.
- Matsuda, J. and Nagao, K. (1986) Noble gas abundances in a deep-sea sediment core from eastern equatorial Pacific. *Geochemical Journal*, **20**, 71–80.
- Matsumoto, T. (2006) Geochemistry: The noble art of recycling. *Nature*, **441**, 169–170.
- Matsumoto, T., Chen, Y. and Matsuda, J. (2001) Concomitant occurrence of primordial and recycled noble gases in the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **185**, 35–47.
- Matsumoto, T., Pinti, D. L., Matsuda, J. and Umino, S. (2002) Recycled noble gas and nitrogen in the subcontinental lithospheric mantle: Implications from N-He-Ar in fluid inclusions of SE Australian xenoliths. *Geochemical Journal*, **36**, 209–217.
- Mitchell, E. C., Fischer, T. P., Hilton, D. R., Hauri, E. H., Shaw, A. M., de Moor, J. M., Sharp, Z. D. and Kazahaya, K. (2010) Nitrogen sources and recycling at subduction zones: Insights from the Izu-Bonin-Mariana arc. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **11**, Q02X11, doi: 10.1029/2009 GC002783.
- Mizukami, T. and Wallis, S. R. (2005) Structural and petrological constraints on the tectonic evolution of the garnet-lherzolite facies Higashi-akaishi peridotite body, Sanbagawa belt, SW Japan. *Tectonics*, **24**, TC6012, doi: 6010.1029/2004 TC001733.
- Mizukami, T., Wallis, S. R. and Yamamoto, J. (2004) Natural examples of olivine lattice preferred orientation patterns with a flow-normal a-axis maximum. *Nature*, **427**, 432–436.
- Moreira, M., Kunz, J. and Allègre, C. (1998) Rare gas systematics in popping rock: isotopic and elemental compositions in the upper mantle. *Science*, **279**, 1178–1181.
- Morris, J. D., Leeman, W. P. and Tera, F. (1990) The subducted component in island arc lavas: constraints from Be isotopes and B-Be systematics. *Nature*, **344**, 31–36.
- Mukhopadhyay, S. (2012) Early differentiation and volatile accretion recorded in deep-mantle neon and xenon. *Nature*, **486**, 101–104.
- Muramatsu, Y. and Wedepohl, K. H. (1998) The distribution of iodine in the earth's crust. *Chemical Geology*, **147**, 201–216.
- Muramatsu, Y., Fehn, U. and Yoshida, S. (2001) Recycling of iodine in fore-arc areas: evidence from the iodine brines in Chiba, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, **192**, 583–593.
- Muramatsu, Y., Doi, T., Tomaru, H., Fehn, U., Takeuchi, R. and Matsumoto, R. (2007) Halogen concentrations in pore waters and sediments of the Nankai Trough, Japan: Implications for the origin of gas hydrates. *Applied Geochemistry*, **22**, 534–556.
- Nagao, K. and Takahashi, E. (1993) Noble gases in the mantle wedge and lower crust: an inference from the isotopic analyses of xenoliths from Oki-Dogo and Ichinomegata, Japan. *Geochemical Journal*, **27**, 229–240.
- Nagao, K., Takaoka, N. and Matsubayashi, O. (1981) Rare gas isotopic compositions in natural gases of Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, **53**, 175–188.
- Nagao, K., Okazaki, R., Nakamura, T., Miura, Y. N., Osawa, T., Bajo, K. -i., Matsuda, S., Ebihara, M., Ireland, T. R., Kitajima, F., Naraoka, H., Noguchi, T., Tsuchiyama, A., Yurimoto, H., Zolensky, M. E., Uesugi, M., Shirai, K., Abe, M., Yada, T., Ishibashi, Y., Fujimura, A., Mukai, T., Ueno, M., Okada, T., Yoshikawa, M. and Kawaguchi, J. (2011) Irradiation history of Itokawa regolith material deduced from noble gases in the Hayabusa samples. *Science*, **333**, 1128–1131.
- Nohda, S. and Wasserburg, G. J. (1981) Nd and Sr isotopic study of volcanic rocks from Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, **52**, 264–276.
- Nohda, S. and Wasserburg, G. J. (1986) Trends of Sr and Nd isotopes through time near the Japan Sea in northeastern Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, **78**, 157–167.
- Ohtani, E. (2005) Water in the mantle. *Elements*, **1**, 25–30.
- Ozima, M. and Zashu, S. (1988) Solar-type Ne in Zaire cubic diamonds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 19–25.
- Ozima, M. and Podosek, F. A. (2002) Noble Gas Geochemistry 2nd edn. pp. 286.
- Ozima, M., Takayanagi, M., Zashu, S. and Amari, S. (1984) High $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio in ocean sediments. *Nature*, **311**, 448–450.
- Parai, R. and Mukhopadhyay, S. (2012) How large is the subducted water flux? New constraints on mantle regassing rates. *Earth and Planetary Science Letters*, **317-318**, 396–406.
- Patterson, D. B., Honda, M. and McDougall, I. (1990) Atmospheric contamination: A possible source for heavy noble gases in basalts from Loihi Seamount, Hawaii. *Geophysical Research Letters*, **17**, 705–708.
- Patterson, D. B., Honda, M. and McDougall, I. (1994) Noble gases in mafic phenocrysts and xenoliths from New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 4411–4427.
- Peacock, S. M. (1990) Fluid processes in subduction zones. *Science*, **248**, 329–337.
- Peacock, S. M. (2001) Are the lower planes of double seismic zones caused by serpentine dehydration in subducting oceanic mantle? *Geology*, **29**, 299–302.
- Peacock, S. M. and Wang, K. (1999) Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: Examples from southwest and northeast Japan. *Science*, **286**, 937–939.

- Pearce, J. A. and Thorpe, R. S. (1982) Trace element characteristics of lavas from destructive late boundaries. In: *Andesites: Orogenic andesites and related rocks* (ed. R. S. Thorpe), John Wiley & Sons, pp. 525–548.
- Plank, T., Cooper, L. B. and Manning, C. E. (2009) Emerging geothermometers for estimating slab surface temperatures. *Nature Geoscience*, **2**, 611–615.
- Porcelli, D. and Wasserburg, G. J. (1995) Mass transfer of helium, neon, argon, and xenon through a steady-state upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 4921–4937.
- Porcelli, D., Ballentine, C. J. and Wieler, R. (2002) Noble gases in geochemistry and cosmochemistry. Mineralogical Society of America and the Geochemical Society, pp. 844.
- Pyle, D. M. and Mather, T. A. (2009) Halogens in igneous processes and their fluxes to the atmosphere and oceans from volcanic activity: A review. *Chemical Geology*, **263**, 110–121.
- Ranero, C. R., Morgan, J. P., McIntosh, K. and Relchert, C. (2003) Bending-related faulting and mantle serpentinization at the Middle America trench. *Nature*, **425**, 367–373.
- Raquin, A. and Moreira, M. (2009) Atmospheric $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ in the mantle: Implications for the nature of the terrestrial parent bodies. *Earth and Planetary Science Letters*, **287**, 551–558.
- Rüpke, L. H., Morgan, J. P., Hort, M. and Connolly, J. A. D. (2004) Serpentine and the subduction zone water cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, **223**, 17–34.
- Sano, Y. and Marty, B. (1995) Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. *Chemical Geology*, **119**, 265–274.
- Sano, Y. and Williams, S. N. (1996) Fluxes of mantle and subducted carbon along convergent plate boundaries. *Geophysical Research Letters*, **23**, 2749–2752.
- Sarda, P., Staudacher, T. and Allègre, C. J. (1988) Neon isotopes in submarine basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, **91**, 73–88.
- Sarda, P., Moreira, M. and Staudacher, T. (1999) Argon-lead isotopic correlation in Mid-Atlantic ridge basalts. *Science*, **283**, 666–668.
- Schilling, J. -G., Bergeron, M. B. and Evans, R. (1980) Halogens in the mantle beneath the North Atlantic. *Philosophical Transaction of Royal Society of London A*, **297**, 147–178.
- Schmidt, M. W. and Poli, S. (1998) Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth and Planetary Science Letters*, **163**, 361–379.
- Schmidt, M. W. and Poli, S. (2003) Generation of mobile components during subduction. In: *The Crust: Treatise on Geochemistry* (ed. R. L. Rudnick), Elsevier, pp. 567–591.
- Schwarz, W. M., Trieloff, M. and Altherr, R. (2005) Subduction of solar-type noble gases from extraterrestrial dust: constraints from high-pressure low-temperature metamorphic deep-sea sediments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **149**, 675–684.
- Seno, T. (2009) Determination of the pore fluid pressure ratio at seismogenic megathrusts in subduction zones: Implications for strength of asperities and Andean-type mountain building. *Journal of Geophysical Research*, **114**, B05405, doi: 10.1029/2008 JB005889.
- 瀬野徹三 (2009) スラブ内地震活動とその発生メカニズム. 地震, **61**, S357–364.
- Seno, T. and Yamanaka, Y. (1996) Double seismic zones, compressional deep trench-outer rise events and superplumes. In: *Subduction: Top to Bottom* (eds. G. E. Bebout, D. W. Scholl, S. H. Kirby and J. P. Platt), American Geophysical Union, pp. 347–355.
- Sharp, Z. D. and Barnes, J. D. (2004) Water-soluble chlorides in massive seafloor serpentinites: a source of chloride in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, **226**, 243–254.
- Shimizu, A., Sumino, H., Nagao, K., Notsu, K. and Mitropoulos, P. (2005) Variation in noble gas isotopic composition of gas samples from the Aegean arc, Greece. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **140**, 321–339.
- Smyth, J. R. (1987) β - Mg_2SiO_4 : A potential host for water in the mantle? *American Mineralogist*, **72**, 1051–1055.
- Snyder, G. T. and Fehn, U. (2002) Origin of iodine in volcanic fluids: ^{129}I results from the Central American Volcanic Arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 3827–3838.
- Snyder, G. T., Fehn, U. and Goff, F. (2002) Iodine isotope ratios and halide concentrations in fluids of the Satsuma-Iwojima volcano, Japan. *Earth, Planets and Space*, **54**, 265–273.
- Staudacher, T. and Allègre, C. J. (1988) Recycling of oceanic crust and sediments: the noble gas subduction barrier. *Earth and Planetary Science Letters*, **89**, 173–183.
- Stolper, E. and Newman, S. (1994) The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, **121**, 293–325.
- Straub, S. M. and Layne, G. D. (2003) The systematics of chlorine, fluorine, and water in Izu arc front volcanic rocks: Implications for volatile recycling in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 4179–4203.
- Sumino, H., Nagao, K. and Notsu, K. (2001) Highly sensitive and precise measurement of helium isotopes using a mass spectrometer with double collector system. *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, **49**, 61–68.
- Sumino, H., Notsu, K., Nakai, S., Sato, M., Nagao, K., Hosoe, M. and Wakita, H. (2004) Noble gas and carbon isotopes of fumarolic gas from Iwojima volcano, Izu-Ogasawara arc, Japan: implications for the origin of unusual arc magmatism. *Chemical Geology*, **209**, 153–173.
- Sumino, H., Kaneoka, I., Matsufuji, K. and Sobolev, A. V. (2006) Deep mantle origin of kimberlite magmas revealed by neon isotopes. *Geophysical Research Letters*, **33**,

- L16318, doi: 16310.11029/12006 GL027144.
- Sumino, H., Ikehata, K., Shimizu, A., Nagao, K. and Nakada, S. (2008) Magmatic processes of Unzen volcano revealed by excess argon distribution in zero-age plagioclase phenocrysts. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **175**, 189–207, doi: 110.1016/j.jvolgeores.2008.1003.1027.
- Sumino, H., Burgess, R., Mizukami, T., Wallis, S. R., Holland, G. and Ballentine, C. J. (2010) Seawater-derived noble gases and halogens preserved in exhumed mantle wedge peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, **294**, 163–172.
- 角野浩史・山本順司・熊谷英憲 (2005) マントル捕獲岩の希ガス研究：希ガスで探るマントルメタソマティズム。岩石鉱物科学, **34**, 173–185.
- Syracuse, E. M., van Keken, P. E. and Abers, G. A. (2010) The global range of subduction zone thermal models. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **183**, 73–90.
- Tatsumi, Y. (1989) Migration of fluid phases and genesis of basalt magmas in subduction zones. *Journal of Geophysical Research*, **94**, 4697–4707.
- 巽好幸 (1995) 沈み込み帯のマグマ学—全マントルダイナミクスに向けて。東京大学出版会, pp. 186.
- Tatsumi, Y., Sakuyama, M., Fukuyama, H. and Kushiro, I. (1983) Generation of arc basalt magmas and thermal structure of the mantle wedge in subduction zones. *Journal of Geophysical Research*, **88**, 5815–5825.
- Taylor, R. N. and Nesbitt, R. W. (1998) Isotopic characteristics of subduction fluids in an intra-oceanic setting, Izu-Bonin Arc, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, **164**, 79–98.
- Tedesco, D. and Nagao, K. (1996) Radiogenic ^4He , ^{21}Ne and ^{40}Ar in fumarolic gases on Vulcano: implications for the presence of continental crust beneath the island. *Earth and Planetary Science Letters*, **144**, 517–528.
- Tomaru, H., Ohsawa, S., Amita, K., Lu, Z. and Fehn, U. (2007) Influence of subduction zone settings on the origin of forearc fluids: Halogen concentrations and $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratios in waters from Kyushu, Japan. *Applied Geochemistry*, **22**, 676–691.
- Trieloff, M., Kunz, J., Clague, D. A., Harrison, D. and Allègre, C. J. (2000) The nature of pristine noble gases in mantle plumes. *Science*, **288**, 1036–1038.
- Trieloff, M., Falter, M. and Jessberger, E. K. (2003) The distribution of mantle and atmospheric argon in oceanic basalt glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 1229–1245.
- Turner, G. (1965) Extinct iodine 129 and trace elements in chondrites. *Journal of Geophysical Research*, **70**, 5433–5445.
- Turner, G. (1988) Hydrothermal fluids and argon isotopes in quartz veins and cherts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 1443–1448.
- Ulmer, P. (2001) Partial melting in the mantle wedge - the role of H_2O in the genesis of mantle-derived 'arc-related' magmas. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **127**, 215–232.
- Ulmer, P. and Trommsdorff, V. (1995) Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, **268**, 858–861.
- van der Meijde, M., Marone, F., Giardini, D. and van der Lee, S. (2003) Seismic evidence for water deep in Earth's upper mantle. *Science*, **300**, 1556–1558.
- van Keken, P. E., Ballentine, C. J. and Hauri, E. H. (2003) Convective mixing in the Earth's mantle. In: *The Mantle and Core: Treatise on Geochemistry* (ed. R. W. Carlson), Elsevier, pp. 471–491.
- van Keken, P. E., Hacker, B. R., Syracuse, E. M., and Abers, G. A. (2011) Subduction factory: 4. Depth-dependant flux of H_2O from subducting slabs worldwide. *Journal of Geophysical Research*, **116**, B01401, doi: 01410.01029/02010 JB007922.
- Villemant, B. and Boudon, G. (1999) H_2O and halogen (F, Cl, Br) behavior during shallow magma degassing processes. *Earth and Planetary Science Letters*, **168**, 271–286.
- von Huene, R. and Scholl, D. W. (1991) Observations at convergent margins concerning sediment subduction, subduction erosion, and the growth of continental crust. *Reviews of Geophysics*, **29**, 279–316.
- Wallace, P. J. (2005) Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **140**, 217–240.
- Walter, M. J., Kohn, S. C., Araujo, D., Bulanova, G. P., Smith, C. B., Gaillou, E., Wang, J., Steele, A. and Shirey, S. B. (2011) Deep mantle cycling of oceanic crust: evidence from diamonds and their mineral inclusions. *Science*, **334**, 54–57.
- Watenphul, A., Wunder, B. and Heinrich, W. (2009) High-pressure ammonium-bearing silicates: Implications for nitrogen and hydrogen storage in the Earth's mantle. *American Mineralogist*, **94**, 283–292.
- Watenphul, A., Wunder, B., Wirth, R. and Heinrich, W. (2010) Ammonium-bearing clinopyroxene: A potential nitrogen reservoir in the Earth's mantle. *Chemical Geology*, **270**, 240–248.
- White, W. M. and Patchett, J. (1984) Hf-Nd-Sr isotopes and incompatible element abundances in island arcs: implications for magma origins and crust-mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, **67**, 167–185.
- White, W. M. and Dupré, B. (1986) Sediment subduction and magma genesis in the Lesser Antilles: Isotopic and trace element constraints. *Journal of Geophysical Research*, **91**, 5927–5941.
- Wieler, R. (2002) Noble gases in the solar system. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **47**, 21–70.
- Wyszczanski, R. J., Wright, I. C., Gamble, J. A., Hauri, E. H., Luhr, J. F., Eggins, S. M. and Handler, M. R. (2006) Vol-

- tile contents of Kermadec Arc-Havre Trough pillow glasses: Fingerprinting slab-derived aqueous fluids in the mantle sources of arc and back-arc lavas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **152**, 51–73.
- Yamamoto, J., Kaneoka, I., Nakai, S., Kagi, H., Prikhod'ko, V. S. and Arai, S. (2004) Evidence for subduction-related components in the subcontinental mantle from low $^3\text{He}/^4\text{He}$ and $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratio in mantle xenoliths from Far Eastern Russia. *Chemical Geology*, **207**, 237–259.
- Yamamoto, J., Nishimura, K., Sugimoto, T., Takemura, K., Takahata, N. and Sano, Y. (2009) Diffusive fractionation of noble gases in mantle with magma channels: Origin of low He/Ar in mantle-derived rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, **280**, 167–174.
- Yamasaki, T. and Seno, T. (2003) Double seismic zone and dehydration embrittlement of the subducting slab. *Journal of Geophysical Research*, **108**, 2212, doi: 10.1029/2002.JB.001918.
- Yoshino, T. (2010) Laboratory electrical conductivity measurement of mantle minerals. *Surveys in Geophysics*, **31**, 163–206.
- Zaikowski, A. and Schaeffer, O. A. (1979) Solubility of noble gases in serpentine: implications for meteoritic noble gas abundances. *Earth and Planetary Science Letters*, **45**, 141–154.

Subduction of volatiles into the Earth's mantle

Hirochika SUMINO*

* Geochemical Research Center, Graduate School of Science, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

Subduction volcanism generally forms a “subduction barrier” that efficiently recycles water and other volatiles (carbon, nitrogen, sulfur, halogens, and noble gases) contained in subducted slabs back to the Earth's surface. In this contribution, current knowledge of volatile budgets in subduction zones is reviewed. Although most of the bound water in hydrous minerals in subducting altered oceanic crust and sediments is recycled back to the surfaces of subduction zones, the serpentinized slab mantle carries a significant portion of such water into a depth beyond arcs. Carbon and sulfur seem to be subducting to the deep mantle effectively, whereas nitrogen behavior is enigmatic. Recent findings on seawater-like heavy noble gases in the convecting mantle, as well as on the noble gases and halogens of sedimentary pore water origin in exhumed mantle wedge peridotites and slab mantle serpentinites, suggest that surface noble gases and halogens are readily incorporated into hydrous minerals in oceanic lithospheric mantle and that their incomplete removal via subduction zone metamorphism results in further subduction of the volatiles to a great depth into the mantle. Further investigations on volatiles in deep-mantle derived samples and the experimental constraints on the behaviors of trace volatiles during the metamorphism of the subducting slab are necessary to reveal the global volatile budgets in the Earth's interior.

Key words: Subduction, Water, Volatile recycling, Noble gas, Halogen