

マントルウェッジ炭素の起源を考える

山本 順司*・石橋 秀巳**,**

(2012年4月30日受付, 2012年9月2日受理)

The possible origin of carbon in mantle wedge

Junji YAMAMOTO* and Hidemi ISHIBASHI**,**

- * The Hokkaido University Museum,
8 Nishi, Kita-Jujo, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan
- ** Earthquake Research Institute, The University of Tokyo,
1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0032, Japan
- *** Faculty of Science, Shizuoka University,
836 Ohya, Suruga-ku, Shizuoka 422-8529, Japan

The occurrence of subduction-related fluid in mantle wedge is responsible for various geological phenomena in subduction zone. Identification of the fluid will especially constitute a valuable contribution to the interpretation of geophysical observations regarding subduction-related events. As a way to identify the fluid, it is effective to analyze fluid within peridotite xenoliths collected at subduction zone. We frequently observe fluid in the peridotite xenoliths as tiny fluid inclusions, which are composed of various volatiles. Though water or brine has been supposed as a dominant fluid composition in mantle wedge, the occurrence of CO₂ fluid is prominent above all. Density of CO₂ fluid in shallower mantle wedge is around 1.1 g/cm³, which is far lower than that of surrounding rocks, resulting in upward flow of the CO₂ fluid. That is, the CO₂ fluid within mantle wedge is an allochthonous component. Further studies on the distribution and origin of the CO₂ fluid would clarify circulation system of the fluid in mantle wedge.

Here, we review studies examining geochemical aspects and the origin of the CO₂ fluid in peridotite xenoliths. Assuming an oxygen fugacity and temperature, carbon in shallower mantle wedge should exist as CO₂ fluid, which is fairly consistent with the observation of the peridotite xenoliths. Carbon isotopic composition of the CO₂ fluid suggests the possible occurrence of subduction-related carbonic fluid in mantle wedge. To make better elucidation of the origin of the fluid inclusions, it is necessary to combine it with any other isotopic indices such as nitrogen isotopes. Determination of the origin of the fluid will enhance our understanding on the mechanism of geological events in subduction zone.

Key words: Geofluid, Mantle wedge, Carbon, Fluid inclusion, Mantle xenolith

* 北海道大学総合博物館
〒060-0810 北海道札幌市北区北10条西8丁目

** 東京大学地震研究所
〒113-0032 東京都文京区弥生1-1-1

*** 静岡大学理学部
〒422-8529 静岡県静岡市駿河区大谷836

1. 緒 言

マントルウェッジに存在する水または塩水は、構成岩石の物性や融点、電気伝導度などに影響を及ぼすため、物理的観測の解釈の他にも数値計算や高温高压実験結果を用いたマントルウェッジ研究において注目を

集めてきた（例えば, Iwamori, 2007; Green *et al.*, 2010; Kawakatsu and Yoshioka, 2011）。実際, マントルウェッジ由来の岩石を観察すると, 角閃石類や雲母類の含水鉱物が見られることがあり (Vidal *et al.*, 1989; Coltorti *et al.*, 2007), また, 流体包有物の主成分として水溶液が見られることもある (Roedder, 1965; Trial *et al.*, 1984; Schiano *et al.*, 1995; Ishimaru and Arai, 2008a; 2008b; Berkesi *et al.*, 2009; Hidas *et al.*, 2010)。それゆえ, マントルウェッジに水が存在することは明らかであるが, その他の揮発性元素の存在やその存在形態についての議論は乏しい。堆積物の熱力学安定性に関する高温高压実験によると, マントルウェッジを通過する海洋プレート由来流体は水と二酸化炭素の混合流体であると推察されている (Kerrick and Connolly, 2001; Thomsen and Schmidt, 2008a; 2008b; Poli *et al.*, 2009; Tsuno and Dasgupta, 2012)。実際, マントルウェッジ由来の岩石には二酸化炭素を主成分とする流体包有物が知られている (Yamamoto *et al.*, 2002; 2007; 2011; 2012; Yamamoto and Kagi, 2008)。近年, 橄欖岩の物性への炭素の影響を調べる高温高压実験が進みつつある (例えば, Dasgupta and Hirschmann, 2006; Liu *et al.*, 2006; Ghosh *et al.*, 2009)。いずれこれらの成果はマントルウェッジを対象とした物理的観測の解釈に組み込まれていくものと想像される。ただし, その解釈にはマントルウェッジにおける炭素の存在形態や炭素が存在する必然性の説明が必要となるであろう。それゆえ, 著者らはその議論の礎になることを願ってマントルウェッジにおける炭素の存在形態と起源を考察することにした。

沈み込み帯の炭素循環に関する研究成果はこれまでも多く公表されている (Javoy *et al.*, 1982; Sano and Williams, 1996; Hayes and Waldbauer, 2006; Dasgupta and Hirschmann, 2010)。しかし, これまでの研究で多く用いられてきた噴気や火山岩中の炭素はそれらの噴出途上に島弧地殻の混染を受けている可能性が否定できない。これは沈み込んだ海洋プレートに由来する成分との識別を極めて困難にする。マントルウェッジ炭素の起源をより高い確度で議論するには, 島弧地殻の影響を受けないマントルウェッジそのものに存在する炭素を対象とした研究が有効であろう。

浅部マントルを構成する岩石は橄欖岩捕獲岩（またはマントル捕獲岩）という形で私たちは手にすること

ができ, 内在する炭素の起源に関しても研究が進んでいる (例えば Deines 2002; Thomassot *et al.*, 2007; Demény *et al.*, 2010)。本稿ではそれらの研究成果をまとめるとともに, マントルウェッジ炭素の起源についてどのような解釈がなされているのか紹介する。また, より高い確度で炭素の起源を探る手段についても考えてみる。

2. リソスフェアマントルに存在する流体

2.1 天然試料の観察事例

先に述べたように地震波観測や電気伝導度観測, 高温高压実験, 数値計算などの物理的アプローチにより, マントルウェッジの地質現象と水の関連性が活発に議論されるようになってきた。また, 沈み込み帯に産する火山岩や噴気の化学的特性からもマントルウェッジにおける海洋プレート由来流体の存在が推察されている (例えば, Sano *et al.*, 2001; Kelley and Cottrell, 2009)。しかし, これらの研究はマントルウェッジ流体に対する間接的なアプローチであることに注意すべきである。Fig. 1は秋田県男鹿市一ノ目潟で採取した橄欖岩捕獲岩の薄片写真である。捕獲岩とはマグマが上昇する際に火道周辺の岩石が捕獲され, 地表に運び上げられた岩石のことである。それゆえ, マントル由来と考えられる橄欖岩捕獲岩を調べれば, その噴出当時のマントルの情報を直接手にすることができる。一ノ目潟の捕獲岩には鉱物に包有された流体（流体包有物）が確認できる。その流体の構成成分と

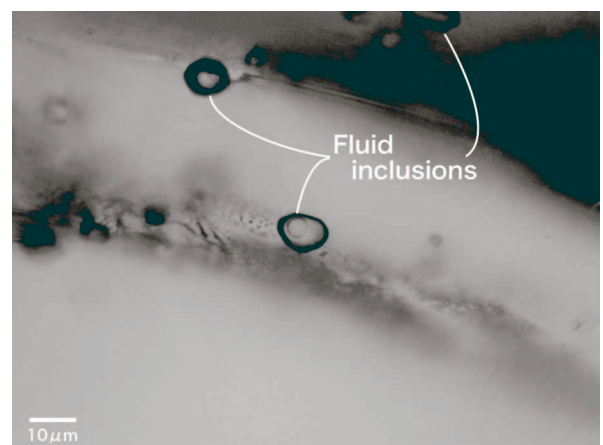


Fig. 1 A photomicrograph of a thick section of a peridotite xenolith from Ichinomegata, Japan. A fluid inclusion at the center of the photograph shows biphase fluid, which is composed of H_2O and CO_2 .

しては水の他に二酸化炭素が確認できる（山本ほか，2012）。日本海をはさんだ極東ロシアの橄欖岩捕獲岩でも二酸化炭素を主成分とする流体包有物の報告があり（Yamamoto *et al.*, 2002; 2011; 2012; Yamamoto and Kagi, 2008），それらの捕獲岩には硫黄を含んだ流体の痕跡（含ニッケル硫化物）も時折観察される（Fig. 2）。橄欖岩捕獲岩からは他にも窒素や希ガスも検出されている（例えば，Yamamoto *et al.*, 2004; Yokochi *et al.*, 2009）。このようにマントルには水以外にも様々な流体成分が存在することが分かる。その中でも圧倒的に報告例が多いのは二酸化炭素である（Andersen and Neumann, 2001）。それゆえ，水（または塩水）を主軸としたマントルウェッジの流体活動に関する議論は，炭素を交えた考察へと見直されるべきではなかろうか。

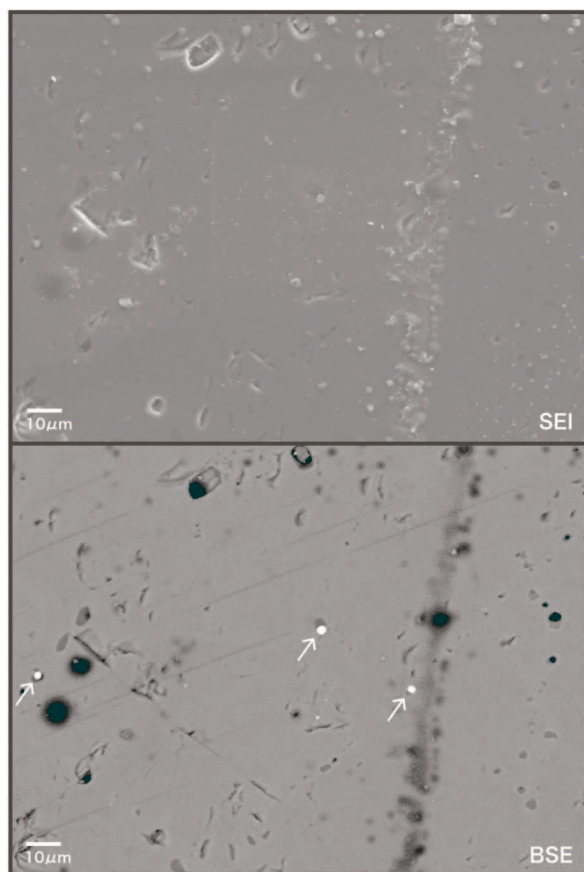


Fig. 2 Photomicrographs of a thin section of a peridotite xenolith from Far Eastern Russia, which are taken with (a) scanning electron image (SEI) and (b) backscattered electron image (BSE). There are melt inclusions dominated by nickel sulfide, which are indicated by arrows in (b).

2.2 リソスフェアマントルに存在する炭素の存在形態

橄欖岩捕獲岩に内在する流体包有物の観察例を概観すると，水包有物や炭酸包有物と比べて二酸化炭素包有物の報告例が圧倒的に多い。橄欖岩捕獲岩に見られる炭素が主に二酸化炭素として存在している理由を考えてみたい。地球深部における炭素の存在形態としてよく知られているのはダイヤモンドであろう。リソスフェアが比較的厚い大陸に産する橄欖岩捕獲岩には時折ダイヤモンドが見られる（例えば，Thomassot *et al.*, 2007）。しかし，ダイヤモンドが熱力学的に安定な150 km（約5 GPa）より深いマントルにおいても，酸素や水素が十分多ければ炭素はメタンや二酸化炭素として存在する場合もありうる（Schrauder and Navon, 1993; Tomlinson *et al.*, 2007; Thomassot *et al.*, 2007）。150 kmより浅いマントルの場合，炭素単体の熱力学的安定相は低圧相のグラファイトであるが，酸素存在下で，且つ橄欖岩の固相線以下の温度における炭素の存在形態としては一酸化炭素や二酸化炭素も取りうる。

Fig. 3はある酸素フガシティーおよび温度における炭素の存在形態を示している。破線より上の領域ではグラファイトは安定に存在できない。著者らの経験では，顕微ラマン分光分析によって橄欖岩捕獲岩中の流体包有物からグラファイトを検出したことが何度かある。しかし，その結晶性はいずれも低く，包有物の壁に薄く存在しているようであった。この観察事実は次のように解釈できる。この包有物はマントルにおいてグラファイトが不安定な酸化還元環境にあったが，橄欖岩捕獲岩が地表付近で除冷されると，ある酸素フガシティー線（Fig. 3内の黒色の実線）に沿って冷却する。そしてグラファイト安定線（破線）に達するとグラファイトが包有物壁に析出する。この解釈が正しいとすれば，包有物壁に析出したグラファイトはマントルでは不安定だったことになり，この橄欖岩捕獲岩が捕獲される前の酸化還元状態はグラファイト安定線より酸化的な環境（グラファイト安定線の上側の領域）にあったことになる。ただし，Fig. 3によると酸化還元状態によっては一酸化炭素の存在が想定される。もしマントルウェッジの酸化還元状態がQFMバッファの値（Fig. 3内の灰色の実線上）であるならば，グラファイトが安定に存在できない環境（Fig. 3からおよそ950°C以上と推定される）の流体包有物にはかなりの一酸化炭素（>5 mol%）が含まれるべき

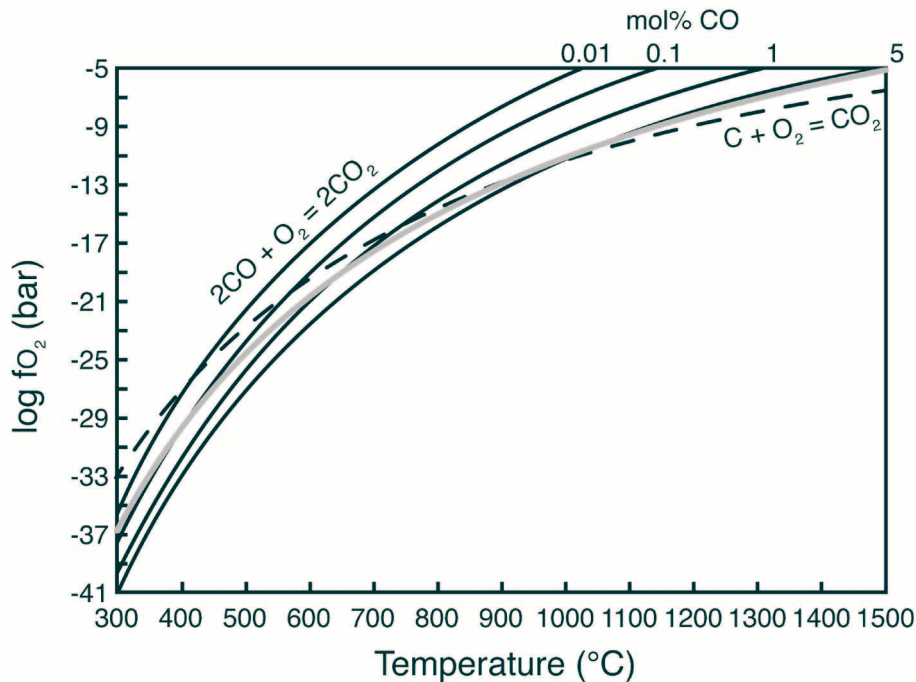


Fig. 3 A diagram between oxygen fugacity (fO_2) and temperature of a reaction $2CO + O_2 = 2CO_2$ (black solid lines) with a bulk fluid density of 1.03 g/cm^3 after Bergman and Dubessy (1984). A broken line indicates the graphite stability buffer at the same bulk fluid density. A grey solid line is a reference of quartz-fayalite-magnetite (QFM) buffer.

である。ところが橄欖岩捕獲岩中の一酸化炭素の報告例はほとんどない。つまり、マントルウェッジ由来の橄欖岩捕獲岩における二酸化炭素流体の存在はマントルウェッジの比較的高い酸化状態を示している。橄欖岩捕獲岩の構成鉱物を用いた酸素分圧推定によると、島弧マントルの酸化還元状態は QFM+2 程度までの値が推察されている (Frost and McCammon, 2008)。一酸化炭素の報告例の少なさと矛盾しない。

次に、二酸化炭素とホスト鉱物の関係について考えてみたい。Schwab and Freisleben (1988) は二酸化炭素流体包有物を含むカンラン石を高温高压環境に曝すことで、マントル内における二酸化炭素流体の安定性を調べた。Fig. 4 はリソスフェアマントル浅部域における二酸化炭素の存在安定性を示している。低い地殻熱流量を持つ大陸地塊 (42 mW/m^2 ; Currie and Hyndman, 2006) や 5 千万年以上の古い海洋リソスフェア ($40 \sim 70 \text{ mW/m}^2$; Stein and Stein, 1992) には二酸化炭素が存在できない場合がある。一方、沈み込み帯の火山弧付近における地殻熱流量は $100 \sim 200 \text{ mW/m}^2$ (Yamano and Uyda, 1988; Yamano, 1995; Ashi *et al.*, 2002; Tanaka *et al.*, 2004) であるため、

マントル領域 (およそ 1 GPa 以深) において二酸化炭素はカンラン石と共存できることが分かる。

以上のことから、火山弧直下のリソスフェアマントルにおいては、炭素は二酸化炭素として存在することが最も安定であることが分かる。

3. 炭素流体の起源

何度も記すが橄欖岩捕獲岩には二酸化炭素を主成分とする流体包有物が確認される場合が多い。ただし、全ての橄欖岩捕獲岩に二酸化炭素流体包有物が見られるわけではない。例えば国内の橄欖岩捕獲岩産地として有名な福岡県福岡市の黒瀬では、流体包有物自体がほとんど見られない。極東ロシアでも同様の産地が知られている (Yamamoto *et al.*, 2009a; 2012)。リソスフェアマントルにおける炭素の不均質分布の原因はどのように解釈すべきであろうか。以下、著者らの仮説を記す。 $1 \text{ GPa} - 1000^\circ\text{C}$ の環境で安定に存在できる二酸化炭素の密度は 1.1 g/cm^3 で、周囲の岩石が持つ密度 (およそ 3.2 g/cm^3) と比べると格段に低い。それゆえ、比重が小さい二酸化炭素流体はマントル内では重力的に不安定であり、いずれ上方へ抜け出て行く

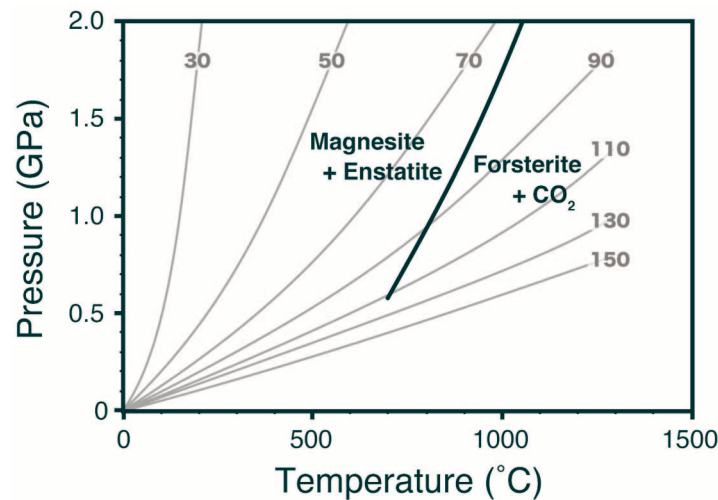


Fig. 4 A P-T diagram for the behavior of CO_2 in mantle peridotite. A black solid line indicates the reaction (phase boundary) as follows: magnesite + enstatite = forsterite + CO_2 after Kozioł and Newton (1998). Grey solid lines show modeled geotherms. Numbers labeling the lines denote the corresponding heat flows in units of mW/m^2 , which are referred from Pollack and Chapman (1977).

ことになる。つまり、橄欖岩捕獲岩に見られる二酸化炭素流体包有物は、橄欖岩捕獲岩がホストマグマに捕獲される時に、たまたまそのマントル部分を通して二酸化炭素流体であると考えられる。それゆえ、二酸化炭素流体の流れが途切れればその上部のマントルには二酸化炭素流体包有物が枯渇することになる。では、この仮説が正しいとすれば二酸化炭素流体はどこから流れてくるのであろうか。本章ではその炭素の起源について考えてみる。

3.1 マントル浅部の炭素同位体比

マントル浅部に存在する炭素の起源を探る指標の一つとして炭素同位体比が挙げられる。橄欖岩捕獲岩の炭素同位体比には多くの報告例がある。Fig. 5(a)はそれらのデータをまとめたものである。安定同位体である ^{13}C と ^{12}C は放射壊変起源成分を無視できるため、年代進化を考慮する必要はない。それゆえ、様々な時代に噴出した橄欖岩捕獲岩の炭素同位体比を年代補正せずに比較することが可能である。Fig. 5(a)の大きな特徴として2つのデータ集団が確認できる。それぞれの平均値はおおよそ -6% と -23% である。重い炭素同位体比を持つ集団は中央海嶺玄武岩の値($-6.5 \pm 2.5\%$; Marty and Jambon, 1987)に類似するため、浅部マントルの特徴であるかもしれない。その一方、軽い炭素同位体比については複数の解釈が提唱されている。Javoy (1991) は炭素同位体比のばら

つきの原因として、二酸化炭素がマントルから流出する際に起こる同位体分別を想定した。しかし、脱炭素過程は残留相に重い炭素同位体比を残すはずであり、また2つのデータ集団の存在をうまく説明できないため、Fig. 5(a)を同位体分別過程のみで解釈することは困難である。軽い炭素同位体比のもう一つの解釈として提唱されているのは生物由来の炭素(堆積物)の影響である。堆積岩の炭素同位体比は $-30 \pm 10\%$ (Hoefs, 1980)である。地殻中のマグマ溜まりで形成された沈積岩はマグマ溜まり周辺の堆積岩の影響を受ける可能性が否定できない。それゆえ、沈積岩である可能性が低いレルゾライトの報告値のみを抽出したヒストグラムも作成した (Fig. 5(b))。しかし、炭素同位体比の全体的な分布はFig. 5(a)とほとんど変わらず、軽い炭素同位体比を持つレルゾライトがかなり存在することが分かる。やはり、リソスフェアマントルには堆積物由来の炭素が影響していると考えられるであろう。

もし、その堆積物由来の炭素が海洋プレートとともに沈み込んだ成分であるなら、サンゴ礁由来の炭素の影響も考慮すべきである。石灰岩の炭素同位体比は $0 \pm 3\%$ (Schidlowski, 1988)である。中央海嶺玄武岩の炭素同位体比($-6.5 \pm 2.5\%$; Marty and Jambon, 1987)に比較的近い値であるため、Fig. 5に見られる重い炭素同位体比集団への石灰岩の影響を判断するの

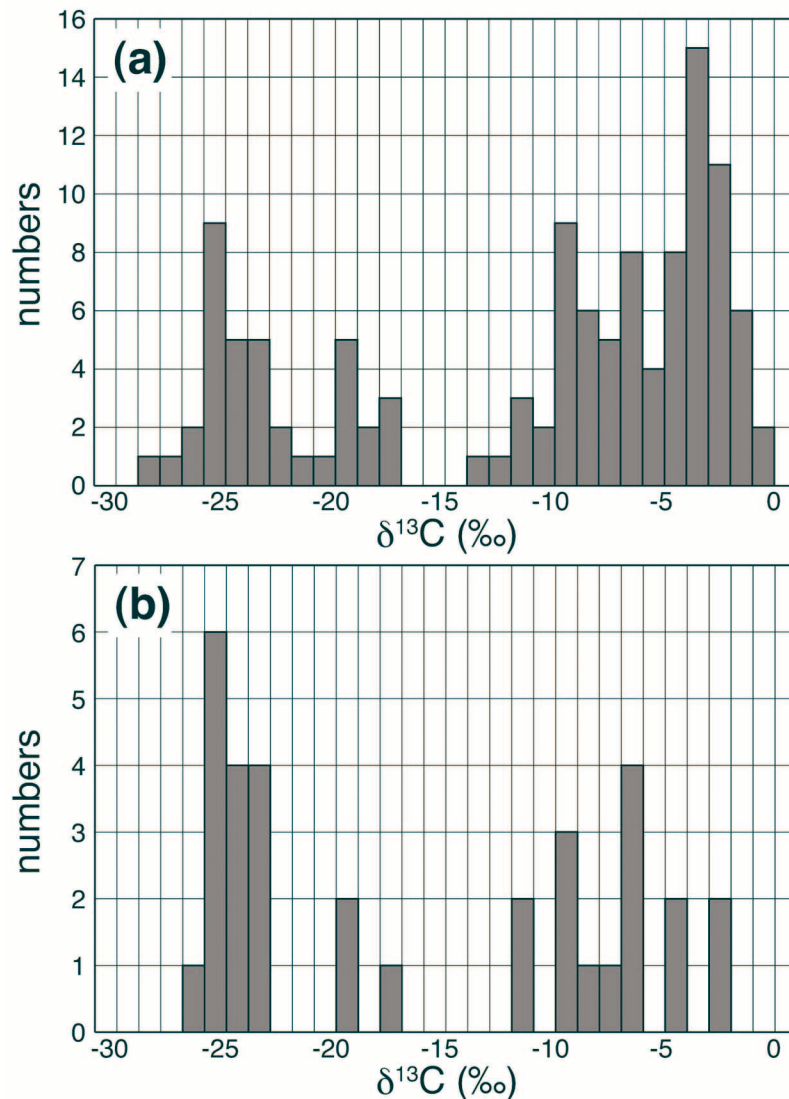


Fig. 5 Histograms of $\delta^{13}\text{C}$ for subcontinental lithospheric mantle (SCLM) xenoliths of (a) peridotite and (b) lherzolite obtained by total decomposition of diamonds in garnet lherzolites (Deines *et al.*, 1984), mineral grains in lherzolites (Liu *et al.*, 1998), whole rocks of spinel lherzolites (Nadeau *et al.*, 1990), graphites in garnet lherzolites and garnet-spinel lherzolites (Pearson *et al.*, 1994), mineral grains or whole rocks of lherzolites (Porcelli *et al.*, 1992), carbonates in peridotites (Scambelluri *et al.*, 2009), diamonds in harzburgites (Thomassot *et al.*, 2007), and diamonds in garnet harzburgites (Viljoen *et al.*, 1992). We do not use data of diamonds collected from kimberlites because these might be derived from lower mantle.

は容易でない。マントルへの表層炭素の影響をより正確に探るには別の指標との組み合わせが有効である。

3.2 マントル炭素の起源推定法— CO_2/He —

表層物質とマントルの炭素を識別するために利用されてきた指標の一つに CO_2/He がある。 CO_2 と He は

珪酸塩マグマへの溶解度が似ていることから、 CO_2/He はマグマの脱ガス時に分別されにくい指標である (Marty and Jambon, 1987)。そのため、溶岩や噴気ガスの CO_2/He を炭素同位体比と組み合わせ、溶存炭素の起源を探る研究が行われてきた (例えば、

Sano and Marty, 1995; Nishio *et al.*, 1998; Yokoyama *et al.*, 1999; Yamamoto *et al.*, 2001)。島弧の噴気ガスの例を示す (Fig. 6の白丸)。表層物質には相対的に ^3He が少ないため、マントル成分と識別することができる。この図から計算されるそれぞれの端成分の炭素に関する寄与率はおおよそ次のようになる。マントル: 10%, 有機堆積物: 20%, 石灰岩: 70%。ただし、前述したように溶岩や噴気ガスは地表で採取された試料であるため、表層地殻を構成する堆積物や石灰岩の影響を被っている可能性がある。そこで、報告例は少ないが橄欖岩捕獲岩の値も示した (Fig. 6の黒丸)。島弧噴気ガスのデータと若干異なる分布を示す。特に3成分混合の領域から大きく外れる $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ の存在が目立つ。この原因としていくつか可能性が考えられるが、最も重要なのは CO_2 と ^3He の動的な分別であろう。 CO_2 と ^3He は珪酸塩マグマへの溶解度は似ているが、珪酸塩鉱物内における拡散係数は大きく異なる。例えば、900°C のカンラン石中における He と C の平均拡散速度はそれぞれ 950 Å/h (Trull and Kurz, 1993) と <500 Å/h (Tsong *et al.*, 1985) である。カンラン石中の C の拡散の活性化エネルギーは He より小さいため (Yamamoto *et al.*, 2011), 900°C

以上でも He の拡散は C より遥かに速い。そのため、マントル内で $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ は拡散分別を起こしている可能性が考えられる。リソスフェアマントルにおける動的元素分別を検証する良い指標がある。 ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}^*$ である (*は地表大気由来成分が除去済みであることを示す)。 ${}^4\text{He}$ と ${}^{40}\text{Ar}$ はいずれも放射壊変起源核種であるため、マントル内における ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}^*$ は主な親核種の比 (U/K) に依存する。マントルの U/K が一様に 0.0001 (重量比) であったとすると (Arevalo *et al.*, 2009), 放射壊変起源 ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}^*$ は 1~2 (モル比) となる。ところが、橄欖岩捕獲岩の ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}^*$ を概観すると 1 を下回る値がかなり見られる (Yamamoto *et al.*, 2009b; 2009c)。彼らはこの事実を次のように解釈した。まず、マントル中をマグマが上昇する状況を想定する。その際、マグマが希ガスに不飽和であればマントル中の希ガスはマグマへ分配される。この時、拡散による元素移動が起こる。そのため火道付近のマントル内では比較的拡散が速い ${}^4\text{He}$ が優先的にマグマへ抜き取られ、 ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}^*$ が低下する。後に活動したマグマがこの火道付近のマントルを地表へ運び上げると、我々は低い ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}^*$ を持つ橄欖岩捕獲岩を手にすることになる。この解釈が正しければ、低い ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}^*$

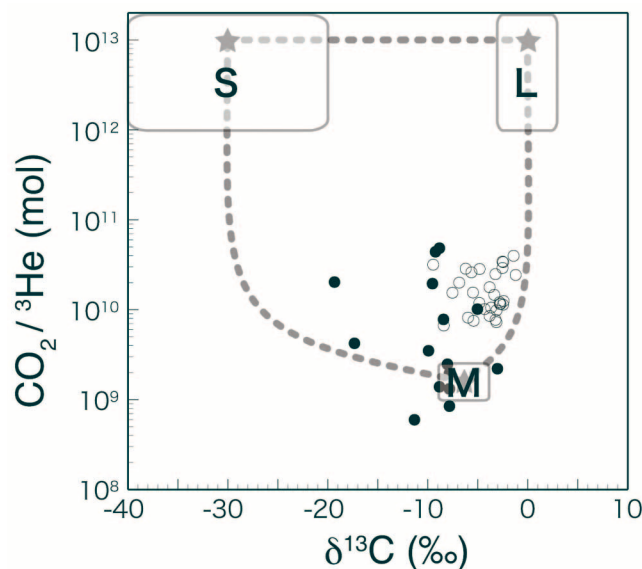


Fig. 6 A correlation diagram between $\delta^{13}\text{C}$ and $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ of circum Pacific fumarolic gases (open circles) whose data are after references in Yamamoto *et al.* (2001) along with peridotite xenoliths (filled circles) after Porcelli *et al.* (1992). Model end-members of M, L, and S, respectively, stand for mid-ocean ridge basalts, limestone, and organic sediments. Dotted lines indicate mixing lines among the end-members.

を見せる橄欖岩捕獲岩では、 CO_2/He においても拡散分別の影響が及んでいるべきである。それゆえ、炭素の起源推定において橄欖岩捕獲岩の CO_2/He を用いるには注意が必要である。したがって、リソスフェアマントルにおける炭素の起源を探るには揮発性元素の元素比よりも同位体比を用いることが有効であろう。

3.3 マントル炭素の起源推定法— $\delta^{15}\text{N}$ —

表層物質とマントル物質の揮発性元素を識別するために有効な同位体比としては、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ や $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ が挙げられる。希ガスは化学的に不活性であるため、マントルウェッジ浅部における二酸化炭素流体 (Fig. 4) と同様に構成鉱物と化学反応を起こさない。この特性は同位体分別の影響を軽減する。しか

し、これらの同位体比には端成分に問題がある。 $^3\text{He}/^4\text{He}$ や $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ のマントル端成分はある程度制約されているものの、表層物質側の制約は困難である。なぜなら、これらの同位体比は放射壊変起源核種を含んでいるため、表層物質の年代によって端成分の値が変わるからである。それゆえ、地球深部と表層の物質混合を推察する際に用いる同位体指標が持つ理想的な条件は下記の3点であろう。(1)放射壊変起源核種を含まない。(2)化学的に不活性。(3)表層物質とマントル物質の値が異なる。これらの条件を満たす同位体指標としては窒素同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$) が挙げられる。

Fig. 7は橄欖岩捕獲岩の窒素同位体比のヒストグラムである。Fig. 7(a)には極端に軽い窒素同位体比を

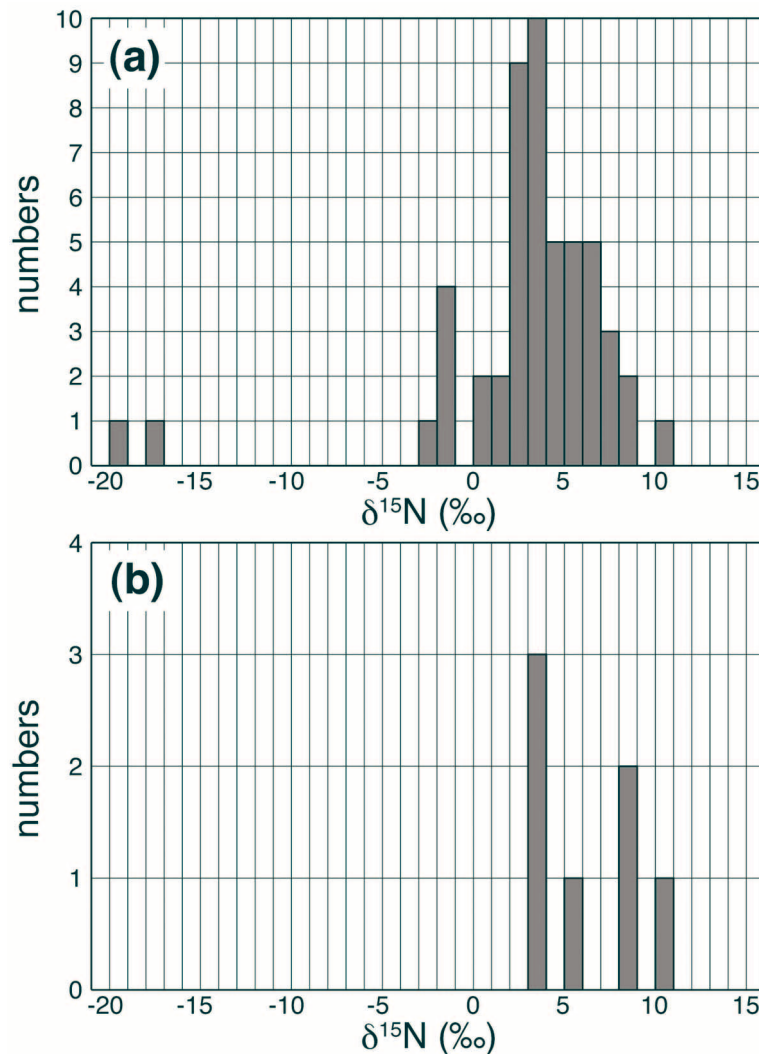


Fig. 7 Histograms of $\delta^{15}\text{N}$ for SCLM xenoliths of (a) peridotite and (b) lherzolite obtained by total heating. Data are from Fischer *et al.* (2005), Thomassot *et al.* (2007), and Yokochi *et al.* (2009).

示すデータが2つ見られるが、それらはウェールライト捕獲岩中の白雲母の値であり、外来メルトによる影響が推察されている (Yokochi *et al.*, 2009)。それらを除くと橄欖岩捕獲岩の窒素同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$) は-3から11‰の範囲に収斂し、レルゾライトの加熱データの分布 (Fig. 7(b): $6.1 \pm 2.9\%$) と概ね近くなる。この値は堆積物 ($7 \pm 4\%$; Sano *et al.*, 2001) や石灰岩 ($3.0 \pm 1.9\%$; Sandler and Heaton, 1997; Luo *et al.*, 2012) に一部被るが、炭素同位体比と組み合わせることで、マントルウェッジにおける様々な成分の寄与を推定することが可能になる。

Fig. 8は窒素同位体比と炭素同位体比の関係図である。窒素は大気の主成分であるため、海水に溶存した

大気成分が海洋プレートとともに沈み込み、マントルウェッジに影響を及ぼす可能性が考えられる。そのため Fig. 8では4成分混合を考えた。炭素の起源推定はかなり複雑になるが、両軸ともに同位体比になったため、議論の確度向上が期待できる。ただし、残念ながら二酸化炭素流体を含む橄欖岩捕獲岩から窒素および炭素両同位体比を得た例は未だ報告されていない。両同位体比を同一試料から得ることは技術的に十分可能である。それゆえ、炭素—窒素同位体系を用いたマントルウェッジ炭素の起源推定の有用性は、今後の二酸化炭素—窒素流体包有物の研究によって検証されるであろう。

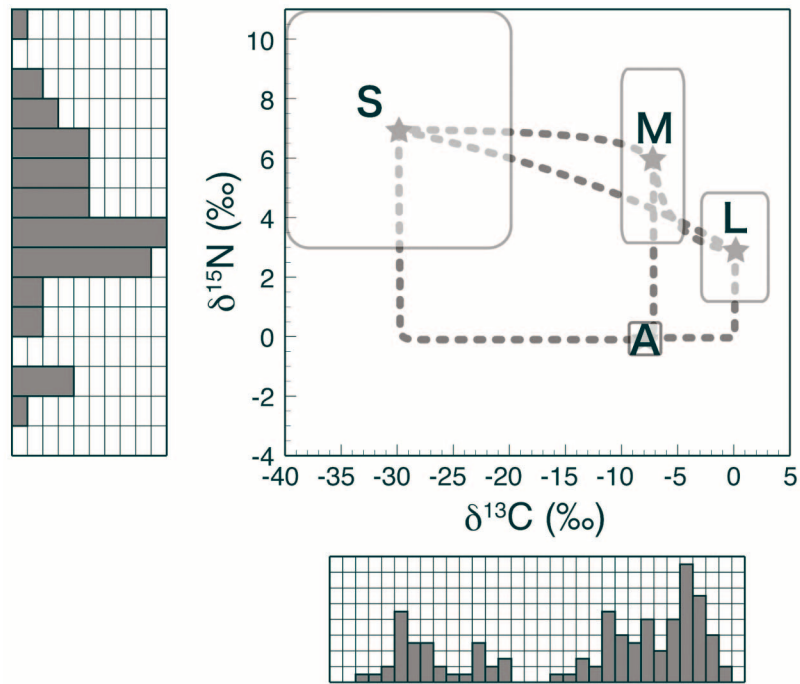


Fig. 8 A correlation diagram between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of subduction-related components of mantle (M), sediment (S), limestone (L), and air (A). Dotted lines show mixing lines among the components. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of mantle are, respectively, -7.3 ± 2.8 and $6.1 \pm 2.9\%$, which are estimated from Figs. 5 and 7. $\delta^{13}\text{C}$ of sediment and limestone are $-30 \pm 10\%$ (Hoefs, 1980) and $0 \pm 3\%$ (Schidlowski, 1988), respectively. $\delta^{15}\text{N}$ of sediment and limestone are $7 \pm 4\%$ (Sano *et al.*, 2001) and $3.0 \pm 1.9\%$ (Sandler and Heaton, 1997; Luo *et al.*, 2012), respectively. C/N molar ratios of sediment and limestone are 3-8 (Stein, 1991) and ~ 10 (Tanaka *et al.*, 2011), respectively. The C/N ratio of mantle is ~ 400 estimated from averaged concentrations of carbon and nitrogen of SCLM obtained by bulk melting of lherzolites. Atmospheric $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and C/N are -8% , 0% , and 5×10^{-4} , respectively.

4. ま と め

本稿では、マントルウェッジに存在する二酸化炭素流体の起源を探るため、まずマントルウェッジにおいて炭素がその存在形態として二酸化炭素の形を取る理由を考察した。マントルウェッジ浅部の温度や酸化還元環境において安定に存在できる炭素の存在形態は、二酸化炭素とごく微量の一酸化炭素の共存相である。この推察は橄欖岩捕獲岩の観察結果と矛盾しない。

次に、マントル浅部の二酸化炭素流体の起源を探る上で欠かすことができない橄欖岩捕獲岩の炭素同位体比の報告例をまとめた。炭素同位体比のヒストグラムは2つのピークを見せる。片方は海洋リソスフェアマントルを代表すると考えられる中央海嶺玄武岩の炭素同位体比に類似した値であるが、もう一方は堆積物に特徴的に見られる値を示した。これはリソスフェアマントルへの表層物質の関与を示唆しており、海洋リソスフェアとともに沈み込んだ海洋地殻の影響が考えられる。その場合、サンゴ礁由来の炭素の寄与も想定されるため、マントルウェッジ炭素の起源を炭素同位体比だけで推定することは困難である。そこで著者らは窒素同位体比を組み合わせた二酸化炭素流体の起源推定の有用性を提唱した。

謝 辞

匿名の査読者、並びに水上知行博士には、本稿に対して多くの建設的なご意見を戴いた。本稿で用いた一ノ目湯試料の採取にあたって力添えを戴いた男鹿市役所の竹内弘和様、秋田県庁の大場良貴様はじめ、助力戴いた皆様に感謝申し上げる。また、共に試料採取に赴いた川本竜彦博士との地球深部流体に関する議論は大変有意義であった。郷津知太郎博士および奥村輔博士にはメルト包有物の電子顕微鏡観察や化学組成分析において助力戴いた。なお、本研究の一部には科学研究費補助金（No.22109506、代表者：山本順司）を使用した。

引用文献

- Andersen, T. and Neumann, E. -R. (2001) Fluid inclusions in mantle xenoliths. *Lithos*, **55**, 301–320.
- Arevalo, Jr. R., McDonough, W. F. and Luong M. (2009) The K/U ratio of the silicate Earth: insights into mantle composition, structure and thermal evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, **278**, 361–369.
- Ashi, J., Tokuyama, H. and Taira, A. (2002) Distribution of methane hydrate BSRs and its implication for the prism growth in the Nankai Trough. *Marine Geology*, **187**, 177–191.
- Bergman, S. C. and Dubessy, J. (1984) CO₂-CO fluid inclusions in a composite peridotite xenolith: implications for upper mantle oxygen fugacity. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **85**, 1–13.
- Berkési, M., Hidas, K., Guzmics, T., Dubessy, J., Bodnar, R. J., Szabó, C., Vajna, B. and Tsunogae, T. (2009) Detection of small amounts of H₂O in CO₂-rich fluid inclusions using Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, **40**, 1461–1463.
- Coltorti, M., Bonadiman, C., Faccini, B., Grégoire, M., O'Reilly, S. Y. and Powell, W. (2007) Amphiboles from suprasubduction and intraplate lithospheric mantle. *Lithos*, **99**, 68–84.
- Currie, C. A. and Hyndman, R. D. (2006) The thermal structure of subduction zone back arcs. *Journal of Geophysical Research*, **111**, B08404.
- Dasgupta, R. and Hirschmann, M. M. (2006) Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide. *Nature*, **440**, 659–662.
- Dasgupta, R. and Hirschmann, M. M. (2010) The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth and Planetary Science Letters*, **298**, 1–13.
- Deines, P. (2002) The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. *Earth Science Review*, **58**, 247–278.
- Deines, P., Gurney, J. J. and Harris, J. W. (1984) Associated chemical and carbon isotopic composition variations in diamonds from Finsch and Premier kimberlite, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 325–342.
- Demény, A., Dallai, L., Frezzotti, M. -L., Vennemann, T. W., Embey-Isztin, A., Dobosi, G. and Nagy G. (2010) Origin of CO₂ and carbonate veins in mantle-derived xenoliths in the Pannonian Basin. *Lithos*, **117**, 172–182.
- Fischer, T. P., Takahata, N., Sano, Y., Sumino, H. and Hilton, D. (2005) Nitrogen isotopes of the mantle: Insights from mineral separates. *Geophysical Research Letters*, **32**, L11305.
- Frost, D. J. and McCammon, C. A. (2008) The redox state of Earth's mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **36**, 389–420.
- Ghosh, S., Ohtani, E., Litasov, K. and Terasaki, H. (2009) Solidus of carbonated peridotite and petrogenesis of magnesio-carbonatite in the Earth's upper mantle and transition zone. *Chemical Geology*, **262**, 17–28.
- Green, H. W. II, Chen, W. -P. and Brudzinski, M. R. (2010) Seismic evidence of negligible water carried below 400-km depth in subducting lithosphere. *Nature*, **467**, 828–831.
- Hayes, J. M. and Waldbauer, J. R. (2006) The carbon cycle and associated redox processes through time. *Philosophical Transactions of The Royal Society*, **B361**, 931–950.
- Hidas, K., Guzmics, T., Szabó, C., Kovács, I., Bodnar, R. J.,

- Zajacz, Z., Nédli, Z., Vaccari, L. and Perucchi, A. (2010) Coexisting silicate melt inclusions and H₂O-bearing, CO₂-rich fluid inclusions in mantle peridotite xenoliths from the Carpathian-Pannonian region (central Hungary). *Chemical Geology*, **274**, 1–18.
- Hoefs, J. (1980) Stable isotope geochemistry. Springer, Berlin, 208 pp.
- Ishimaru, S. and Arai, S. (2008a) Calcic amphiboles in peridotite xenoliths from Avacha volcano, Kamchatka, and their implications for metasomatic conditions in the mantle wedge. In: *Metasomatism in Oceanic and Continental Lithospheric Mantle*, **293** (eds. M. Coltorti and M. Gregoire), Geological Society, London, Special Publications, pp. 35–55.
- Ishimaru, S. and Arai, S. (2008b) Arsenide in a metasomatized peridotite xenolith as a constraint on arsenic behavior in the mantle wedge. *American Mineralogist*, **93**, 1061–1065.
- Iwamori, H. (2007) Transportation of H₂O beneath the Japan arcs and its implications for global water circulation. *Chemical Geology*, **239**, 182–198.
- Javoy, M. (1991) Mantle carbon, history and prospects. *Terra Abstracts*, **3** (Suppl. 1), 7.
- Javoy, M., Pineau, F. and Allégre, C. J. (1982) Carbon geodynamic cycle. *Nature*, **300**, 171–173.
- Kawakatsu, H. and Yoshioka, S. (2011) Metastable olivine wedge and deep dry cold slab beneath southwest Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, **303**, 1–10.
- Kelley, K. A. and Cottrell, E. (2009) Water and the oxidation state of subduction zone magmas. *Science*, **325**, 605–607.
- Kerrick, D. M. and Connolly, J. A. D. (2001) Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle. *Nature*, **411**, 293–296.
- Kozior, A. M. and Newton, R. C. (1998) Experimental determination of the reaction: magnesite + enstatite = forsterite + CO₂ in the ranges 6–25 kbar and 700–1100°C. *American Mineralogist*, **83**, 213–219.
- Liu, G., Wang, X. and Wen, Q. (1998) Carbon isotopic composition of mantle xenoliths in alkali basalts from Damaping, Hebei. *Chinese Science Bulletin*, **43**, 2095–2098.
- Liu, X., O'Neill, H. St. C. and Berry, A. J. (2006) The effects of small amounts of H₂O, CO₂ and Na₂O on the partial melting of spinel lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ ± H₂O ± CO₂ ± Na₂O at 1.1 GPa. *Journal of Petrology*, **47**, 409–434.
- Luo, G., Wang, Y., Algeo, T. J., Kump, L. R., Bai, X., Yang, H., Yao, L. and Xie, S. (2012) Enhanced nitrogen fixation in the immediate aftermath of the latest Permian marine mass extinction. *Geology*, **39**, 647–650.
- Marty, B. and Jambon, A. (1987) C/He in volatile fluxes from the solid Earth: implications for carbon geodynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, **83**, 16–26.
- Nadeau, S., Pineau, F., Javoy, M. and Francis, D. M. (1990) Carbon concentrations and isotopic ratios in fluid-inclusion-bearing upper-mantle xenoliths along the northwestern margin of North America. *Chemical Geology*, **81**, 271–297.
- 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 and Planetary Science Letters*, **154**, 127–138.
- Pearson, D. G., Boyd, F. R., Haggerty, S. E., Pasteris, J. D., Field, S. W., Nixon, P. H. and Pokhilenko, N. P. (1994) The characterisation and origin of graphite in cratonic lithospheric mantle: a petrological carbon isotope and Raman spectroscopic study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **115**, 449–466.
- Poli, S., Franzolin, E., Fumagalli, P. and Crottini, A. (2009) The transport of carbon and hydrogen in subducted oceanic crust: an experimental study to 5 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, **278**, 350–360.
- Pollack, H. N. and Chapman, D. S. (1977) On the regional variation of heat flow, geotherms, and lithospheric thickness. *Tectonophysics*, **38**, 279–296.
- Porcelli, D. R., O'Nions, R. K., Galer, S. J. G., Cohen, A. S. and Matthey, D. P. (1992) Isotopic relationships of volatile and lithophile trace elements in continental ultramafic xenoliths. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **110**, 528–538.
- Roedder, E. (1965) Liquid CO₂ inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts. *American Mineralogist*, **50**, 1746–1782.
- Sandler, A. and Heaton, T. H. E. (1997) Source of nitrate and hydrologic origin of an unusual cave niter dripstone; Israel. *Journal of Geology*, **105**, 754–762.
- 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.
- Sano, Y., Takahata, N., Nishio, Y., Fischer, T. P. and Williams, S. N. (2001) Volcanic flux of nitrogen from the Earth. *Chemical Geology*, **171**, 263–271.
- Scambelluri, M., Vannucci, R., De Stefano, A., Preite-Martinez, M. and Rivalenti, G. (2009) CO₂ fluid and silicate glass as monitors of alkali basalt/peridotite interaction in the mantle wedge beneath Gobernador Gregores, Southern Patagonia. *Lithos*, **107**, 121–133.
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Shimizu, N., Maury, R. C., Jochum, K. P. and Hofmann, A. W. (1995) Hydrous, silica-rich melts in the sub-arc mantle and their relationship with erupted arc lavas. *Nature*, **377**, 595–600.
- Schidlowski, M. (1988) A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. *Nature*, **333**, 313–318.
- Schrauder, M. and Navon, O. (1993) Solid carbon dioxide in a

- natural diamond. *Nature*, **365**, 42–44.
- Schwab, R. G. and Freisleben, B. (1988) Fluid CO₂ inclusions in olivine and pyroxene and their behaviour under high pressure and temperature conditions. *Bulletin of Mineralogy*, **111**, 297–306.
- Stein, R. (1991) Accumulation of organic carbon in marine sediments. Springer-Verlag, Berlin.
- Stein, C. A. and Stein, S. (1992) A model for the global variation in oceanic depth and heat flow with lithospheric age. *Nature*, **359**, 123–129.
- Tanaka, A., Yamano, M., Yano, Y. and Sasada, M. (2004) Geothermal gradient and heat flow data in and around Japan (I): appraisal of heat flow from geothermal gradient data. *Earth Planets Space*, **56**, 1191–1194.
- Tanaka, Y., Miyajima, T., Watanabe, A., Nadaoka, K., Yamamoto, T. and Ogawa, H. (2011) Distribution of dissolved organic carbon and nitrogen in a coral reef. *Coral Reefs*, **30**, 533–541.
- Thomassot, E., Cartigny, P., Harris, J. W. and Viljoen, K. S. (2007) Methane-related diamond crystallization in the Earth's mantle: Stable isotope evidences from a single diamond-bearing xenolith. *Earth and Planetary Science Letters*, **257**, 362–371.
- Thomsen, T. B. and Schmidt, M. W. (2008a) The biotite to phengite reaction and mica-dominated melting in fluid + carbonate-saturated pelites at high pressures. *Journal of Petrology*, **49**, 1889–1914.
- Thomsen, T. B. and Schmidt, M. W. (2008b) Melting of carbonated pelites at 2.5–5.0 GPa, silicate-carbonatite liquid immiscibility, and potassium-carbon metasomatism of the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **267**, 17–31.
- Tomlinson, E. L., McMillan, P. F., Zhang, M., Jones, A. P. and Redfern, S. A. T. (2007) Quartz-bearing C–O–H fluid inclusions diamond: retracing the pressure-temperature path in the mantle using calibrated high temperature IR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 6030–6039.
- Trial, A. F., Rudnick, R. L., Ashwal, L. D., Henry, D. J. and Bergman, S. C. (1984) Fluid inclusions in mantle xenoliths from Ichinomegata, Japan: evidence for subducted H₂O? *EOS, Transactions, American Geophysical Union*, **65**, 306–306.
- Trull, T. W. and Kurz, M. D. (1993) Experimental measurements of ³He and ⁴He mobility in olivine and clinopyroxene at magmatic temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 1313–1324.
- Tsong, I. S. T., Knipping, U., Loxton, C. M., Magee, C. W. and Arnold, G. W. (1985) Carbon on surfaces of magnesium oxide and olivine single crystals. Diffusion from the bulk or surface contamination? *Physics And Chemical of Minerals*, **12**, 261–270.
- Tsuno, K. and Dasgupta, R. (2012) The effect of carbonates on near-solidus melting of pelite at 3 GPa: relative efficiency of H₂O and CO₂ subduction. *Earth and Planetary Science Letters*, **319–320**, 185–196.
- Vidal, P., Dupuy, C., Maury, R. and Richard, M. (1989) Mantle metasomatism above subduction zones: Trace element and radiogenic isotope characteristics of peridotite xenoliths from Batan Island (Philippines). *Geology*, **17**, 1115–1118.
- Viljoen, K. S., Swash, P. M., Otter, M. I., Schulze, D. J. and Lawless, P. J. (1992) Diamondiferous garnet harzburgites from the Finsch kimberlite, Northern Cape, South Africa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **110**, 133–138.
- Yamamoto, J. and Kagi, H. (2008) Application of micro-Raman densimeter for CO₂ fluid inclusions: a probe for elastic strengths of mantle minerals. *European Journal of Mineralogy*, **20**, 529–535.
- Yamamoto, J., Watanabe, M., Nozaki, Y. and Sano, Y. (2001) Helium and carbon isotopes in fluorites: implications for mantle carbon contribution in an ancient subduction zone. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **107**, 19–26.
- Yamamoto, J., Kagi, H., Kaneoka, I., Lai, Y., Prikhod'ko, V. S. and Arai, S. (2002) Fossil pressures of fluid inclusions in mantle xenoliths exhibiting rheology of mantle minerals: implications for the geobarometry of mantle minerals using micro-Raman spectroscopy. *Earth and Planetary Science Letters*, **198**, 511–519.
- 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 ³He/⁴He and ⁴⁰Ar/³⁶Ar ratio in mantle xenoliths from Far Eastern Russia. *Chemical Geology*, **207**, 237–259.
- Yamamoto, J., Kagi, H., Kawakami, Y., Hirano, N. and Nakamura, M. (2007) Paleo-Moho depth determined from the pressure of CO₂ fluid inclusions: Raman spectroscopic barometry of mantle- and crust-derived rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, **253**, 369–377.
- Yamamoto, J., Nakai, S., Nishimura, K., Kaneoka, I., Kagi, H., Sato, K., Okumura, T., Prikhod'ko, V. S. and Arai, S. (2009a) Intergranular trace elements in mantle xenoliths from Russian Far East: example for mantle metasomatism by hydrous melt. *The Island Arc*, **18**, 225–241.
- Yamamoto, J., Nishimura, K., Sugimoto, T., Takemura, K., Takahata, N. and Sano, Y. (2009b) 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.
- Yamamoto, J., Hirano, N., Abe, N. and Hanyu, T. (2009c) Noble gas isotopic compositions of mantle xenoliths from northwestern Pacific lithosphere. *Chemical Geology*, **268**, 313–323.
- Yamamoto, J., Otsuka, K., Ohfuji, H., Ishibashi, H., Hirano, N. and Kagi, H. (2011) Retentivity of CO₂ in fluid inclusions in mantle minerals. *European Journal of Mineral-*

- ogy, **23**, 805–815.
- 山本順司・徳永彩未・下岡順直 (2012) 環境教育における地球深部炭素の教材性に関する研究. 環境教育, **21**, 64–73.
- Yamamoto, J., Nishimura, K., Ishibashi, H., Kagi, H., Arai, S. and Prikhod'ko, V. S. (2012) Thermal structure beneath Far Eastern Russia inferred from geothermobarometric analyses of mantle xenoliths: direct evidence for high geothermal gradient in backarc lithosphere. *Tectonophysics*, **554–557**, 74–82.
- Yamano, M. and Uyeda, S. (1988) Heat flow. In: *The Ocean Basins and Margins, Vol. 7B, The Pacific Ocean* (eds. A. E. M. Nairn, F. G., Stehli and S. Uyeda), Plenum Publishing Corp., New York, pp. 523–558.
- Yamano, M. (1995) Recent heat flow studies in and around Japan. In: *Terrestrial Heat Flow and Geothermal Energy in Asia* (eds. M. L. Gupta and M. Yamano), IBH, Bombay, pp. 173–201.
- Yokochi, R., Marty, B., Chazot, G. and Burnard, P. (2009) Nitrogen in peridotite xenoliths: lithophile behavior and magmatic isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 4843–4861.
- Yokoyama, T., Nakai, S. and Wakita, H. (1999) Helium and carbon isotopic compositions of hot spring gases in the Tibetan Plateau. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **88**, 99–107.