

Title	ダイヤモンドを用いたマントル中の希ガス組成の推定
Author(s)	和田, 直子; 松田, 准一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1996, 95, p. 12-17
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/11251">https://hdl.handle.net/11094/11251</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# ダイヤモンドを用いた マントル中の希ガス組成の推定

理学研究科 和田 直子、松田 准一 (内線5497)

E-mail: nyao@ess.sci.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

希ガスは、周期表で一番右端にある元素で、天然に安定に存在するのはHe, Ne, Ar, Kr, Xeの5種類である。これらは他の元素と化合物を作ることのない化学的に不活性な性質を持っているため、その振る舞いが物理的な挙動として記述することができる。また、放射壊変の娘核種であるものも含めて多くの同位体を持っている。さらに、化合物を作らず通常は単原子分子のガスとして存在するため固体物質からなる地球では非常に欠乏した元素となっており、わずかな変動をとらえやすい。希ガス地球化学とは、このような希ガスの特性を生かして、希ガスの元素組成及び同位体組成を手がかりとして様々な地球化学的問題を扱う分野である。

希ガス地球化学において、現在大きな問題として取り上げられているものの中に、大気とマントルとの希ガス組成の違いがある。一般には、現在の地球大気は地球が形成したあと、ごく初期の段階でその内部から放出されたものと考えられている。そのため、大気とマントルの希ガス組成の違いはマントル-大気系の進化過程の研究の重要な手がかりとなる。たとえば、希ガスの元素組成の違いは大気が放出される際の元素分別によって作られたものであり、大気の放出がどのような物理化学的過程を経て起こったかを示すと考えられる。また、放射壊変によって変化する同位体比の違いからは、大気の形成に対して時間的な制約が与えられる。さらに、地球の形成時から残っている始源的な希ガスがマントル中には存在すると思われるが、この組成から地球の揮発性物質の起源に対する制約が得られることも期待されている。

ここでは、まずマントル中の希ガスについてこれまでになされてきた研究の成果と、現在問題となっている点について簡単に述べる。そのうえで、現在我々が行っているダイヤモンド中の希ガスの研究について紹介する。

## 2. マントル中の希ガスの特徴

希ガスを用いたマントル-大気系の進化の議論のためには、マントル中の希ガス組成を知る必要がある。マントル中の希ガス組成は、マントルを起源とする火山岩などのマントル起源物質を試料としてその希ガスを分析し、その結果から推定する。しかし、マントルを起源とした物質というのは限られている上に、含まれる希ガスの量が一般に非常に少なく精度の良い分析が難しい。また、地表あるいは海底に出てきた物質を用いるため、大気の混入が避けられない問題となる。これまで分析されてきたマントル起源物質のなかでも特に広く研究され、またマントルでの起源が比較的良好にわかっているのが中央海嶺玄武岩 (MORB) である (例えば1, 2) など。MORBは中央海嶺を形成している火山岩で、

マントルのごく浅い部分でマントル物質が部分溶融してできたマグマが上昇し海底で急冷されたものである。若い年代のものしか得られないため、MORB中の希ガスは、現在の上部マントル中の希ガスがある程度元素分別を受けて運ばれてきたものと考えられている。ここでは、MORBの分析から推定されてきたマントル中の希ガス組成の特徴を中心に説明する。

マントル中の希ガスの同位体比には、大気と異なる特徴的なものがいくつかあるが、それらは大きく次の二つに分けることができる。一つは、放射壊変で作られる同位体を含むもので、これらの同位体比はマントル中でUやKなどが壊変する事により時間とともに変化していき、大気と異なった値を持つ。もう一つは地球内部では作られることのない同位体を使うもので、このような同位体比ではマントル中の値が始源的な同位体比であると考えられる。以下、各希ガスについてマントル中の特徴を述べていく。

He：地球の大気は重力的にHeを保持できないためHeは大気中で非常に欠乏しており、マントル起源の試料を大気の混入の影響をほとんど受けずに分析できる。 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比はMORBで非常に一様であり、大気の値に比べて約8倍程度高い値を持つ。マントル中ではU、Thの $\alpha$ 壊変により $^4\text{He}$ が作られるため $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比は時間とともに小さくなるはずであるが、マントル中には始源的な $^3\text{He}$ が残っているため、大気よりも高い値を示すと考えられている。

Ne：Neには $^{20}\text{Ne}$ 、 $^{21}\text{Ne}$ 、 $^{22}\text{Ne}$ の三つの同位体がある。そこで、 $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ 、 $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ をそれぞれ縦軸、横軸にとったthree isotope plotという図上でその同位体組成を示すのが一般的である。MORBのデータはどちらの同位体比とも大気の数より全体に高く、three isotope plot上で大気を示す点を通る直線(mixing line)上に分布する。これはMORB中のNeが大気より高い $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ 、 $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ を持ったマントルのNeと、大気中のNeの混合であることを示している。 $^{21}\text{Ne}$ はU、Thの $\alpha$ 壊変に伴う核反応によって作られるため、 $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ 比がマントル中で高くなる。一方、 $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ 比はマントル中で変化することがない。始源的なNeは本来 $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ 比が大気より高い事が提案されている。

Ar：安定なArの同位体は $^{36}\text{Ar}$ 、 $^{38}\text{Ar}$ 、 $^{40}\text{Ar}$ の三つである。大気中の $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比は296であるが、これに対しMORB中で見られる値は非常に高く、その値からマントル中の $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比は少なくとも30000以上と推定されている。これは、大気がマントル中から放出された後にマントル中で $^{40}\text{K}$  (半減期 $1.28 \times 10^9$ 年)の壊変が進み $^{40}\text{Ar}$ が作られたため、マントル中の $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比が正確に決定できれば、大気の形成に時間的制約がつけられると考えられる。

Kr：Krには $^{78}\text{Kr}$ 、 $^{80}\text{Kr}$ 、 $^{82}\text{Kr}$ 、 $^{83}\text{Kr}$ 、 $^{84}\text{Kr}$ 、 $^{86}\text{Kr}$ の六つの同位体がある。これまでMORBで観測されているKrの同位体組成は、分析精度の範囲内で大気のものとは一致する。Krの同位体にはマントル中で作られるものがなく、また地球大気以外の同位体組成も大気と大きな違いがないため、あまり議論されることがない。

Xe：Xeには九つの同位体があり、その同位体組成の持つ意味も大きい。一方その存在量が希ガスの中で最も少なく、大気中の混入の影響を受けやすいため分析が非常に困難である。MORBで見られる最も重要な特徴は、 $^{129}\text{Xe}$ 及び $^{131-136}\text{Xe}$ が大気に比べて過剰にあることである。 $^{129}\text{Xe}$ に関しては、マントル中で $^{129}\text{I}$ が壊変して $^{129}\text{Xe}$ が作られたためと説明される。 $^{129}\text{I}$ の半減期は $1.6 \times 10^7$ 年と非常に短いので、マントル中の過剰の $^{129}\text{Xe}$ は、マントルから大気中の大部分が放出されたのが $^{129}\text{I}$ のまだ存在している地球のごく初期の段階でなければならないという厳しい制約条件を付けることになる。また $^{131-136}\text{Xe}$ の過剰は、マ

ントル中での $^{244}\text{Pu}$  (半減期 $8.2 \times 10^7$ 年) 又は $^{238}\text{U}$  (半減期 $4.5 \times 10^9$ 年) の自発核分裂でできるfission Xeによるものと考えられている。 $^{244}\text{Pu}$ と $^{238}\text{U}$ では半減期が大きく異なるので、 $^{131-136}\text{Xe}$ の過剰が主にどちらの核分裂生成物であるかという事が非常に重要になってくるが、現在の測定精度ではこれを区別することが困難である。

### 3. マントル起源物質としてのダイヤモンド

炭素の単体がダイヤモンドとして結晶するには、一般には高温高圧が必要であり、現在地表に現れているものも基本的には全てマントル中で結晶化したものと考えられている。MORBが海洋地殻の下のマントルから来ているのに対し、ダイヤモンドは産出される地域が安定な大陸地域のみに限られているため、大陸地殻下のマントルの情報を担っていると考えられる。ダイヤモンド自体は炭素以外の元素をほとんど含まないため、通常の鉱物に用いられる放射性元素を用いた年代測定法によって年代を決めることができない。そこでダイヤモンドに包有物として含まれる鉱物に対して年代測定を行い、ダイヤモンドの年代を推定した報告が数少ないがなされている<sup>3, 4)</sup>。求められた年代は、どれも $10^9$ 年以上の非常に古いものである。したがって、ダイヤモンドの分析によって過去のマントル中の希ガス組成を知ることのできる可能性がある。さらに、ダイヤモンドは非常に安定な結晶であるため風化などの影響を受けることがなく、表面の大気吸着や地殻物質による影響を取り除くことも容易であると思われる。そのため、大気混入を受けずにマントル成分を測定できる可能性もある。

以上のように、ダイヤモンドを用いると、MORB中とは空間的・時間的に異なる起源のマントルの希ガス組成を推定できると思われる。しかしその反面、これらの特徴の裏返しとして、様々な分析上の問題点も存在する。まず、非常に純粋な結晶であるために含まれる希ガスの量が少なく、同位体比を精度よく決めることが難しいという問題がある。また、高温でも安定であり拡散も遅いため、希ガスの抽出が困難である。通常はグラファイトに変化する2000度に真空加熱して希ガスを抽出するが、そのためには2000度以上の高温に耐え、かつ2000度の高温に加熱してもほとんどバックグラウンドとなるガスを出さない高温炉が必要となる。

このような問題のため、これまでのところダイヤモンド中の希ガスの研究はあまりなされていない。特にNeやXeの同位体組成について得られているデータは非常に限られている<sup>5-7)</sup>。

### 4. キュービックダイヤモンド中の希ガス

現在我々は、天然のダイヤモンドの中でもキュービックダイヤモンドと呼ばれる特殊なダイヤモンドを用いて、それに含まれる希ガスの分析を行っている。キュービックダイヤモンドは八面体の単結晶のcoreと、そのまわりに(111)方向に微結晶の集合として立方体型に成長したcoatと呼ばれる部分からなる。単結晶ではないため不透明であり大きな試料も比較的安価で手に入る。また単結晶のダイヤモンドに比べると希ガスを多く含んでいる。このような利点から、キュービックダイヤモンド中の希ガスについてはこれまでも研究がいくつかなされており、その結果から、キュービックダイヤモンド中の希ガスは主にcoatの部分の $\mu\text{m}$ サイズの流体包有物に含まれることが推定されている。流体包有物はキュービックダイヤモンドのcoatに特徴的に見られるものであり、その化学組成などが詳しく研究されている<sup>8)</sup>。

これらの研究から、キュービックダイヤモンドのcoatは母岩のキンパーライト中で結晶化し、その後すぐに噴火によって地表に運ばれたもので、キンパーライトと同程度の比較的若い（10<sup>7</sup>年-10<sup>8</sup>年程度）結晶年代を持つと考えられている。

我々が試料として用いているのは、ザール産のキュービックダイヤモンドで一個が2カラット前後、一辺約5 mmの大きさのものである。希ガスの抽出は、先に述べたように真空中で2000度に加熱して行う。抽出した希ガスはTi-Zr getterを用いて精製し、希ガス以外のガスを取り除く。さらにステンレス吸着剤及び活性炭を温度制御することでHe, Ne, Ar, Kr+Xeに分離し、各希ガス用質量分析計に導入し定量及び同位体分析を行う。分析に用いている希ガス抽出・精製ラインの概要を図1に示す。

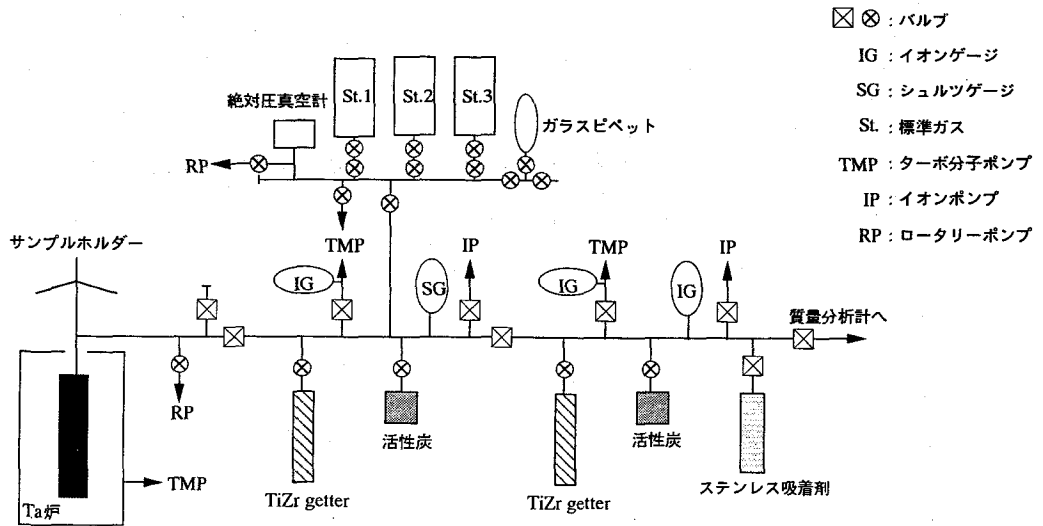


図1：希ガス抽出・精製ラインの概要。希ガス用質量分析計VG5400に接続している。

これまでに得られた結果では、同位体組成は全体としてMORBで見られるものと共通した特徴を示した。このことから、キュービックダイヤモンドに含まれる希ガスは現在の上部マントル中のものであると考えるのが自然である。これは結晶年代が若いと考えられているのにも矛盾しない。しかし各希ガスについて細かく見ていくと、MORBとは微妙に異なる特徴を持つことが明らかになった。キュービックダイヤモンドの<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He比は、ほとんどが大気の5倍から7倍の範囲に入り、MORBの値より少し低い。<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He比が低いことは放射壊変による<sup>4</sup>Heが多く含まれることを示しており、キュービックダイヤモンドの起源となった大陸下のマントル領域では海洋下に比べてU, Thが濃縮しているのではないと思われる。また、図2にthree isotope plotで示したように、キュービックダイヤモンドのNeの同位体組成はMORBのデータから決められたmixing line上にはなく、その右側に多く分布する。これは、ダイヤモンドの起源のマントル領域では核反応で作られる<sup>21</sup>Neが多いことを示すと考えられ、<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He比が低いこともよくあっている。また、今回の我々の分析では、以前のキュービックダイヤモンドの結果に比べて<sup>20</sup>Ne/<sup>22</sup>Ne比や<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar比が全体に低い値が得られたが、これは大気の混入が完全に取り除け

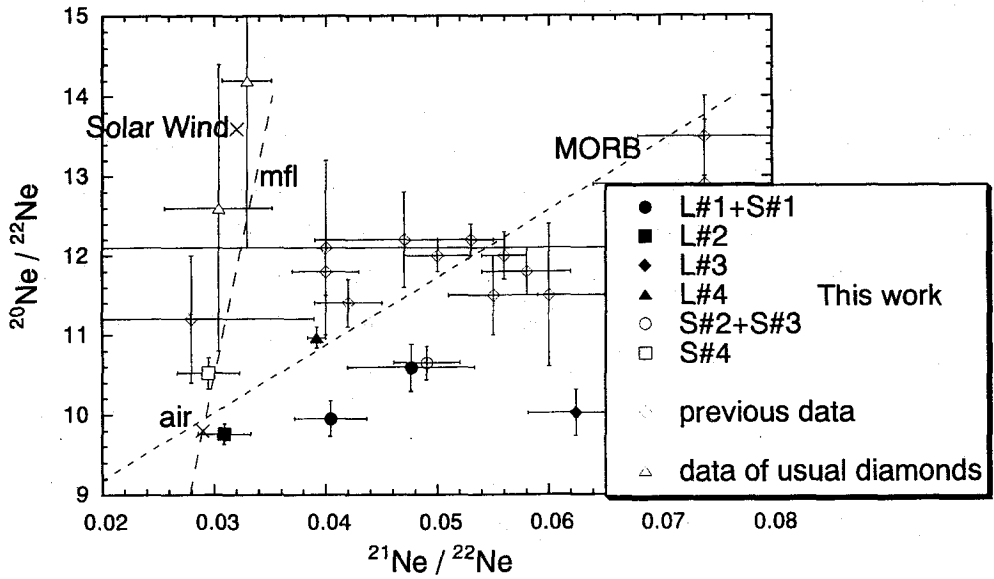


図2：キュービックダイヤモンドのNeのthree isotope plot。大気及び太陽風の組成、MORBのmixing line、質量分別線(mfl)を一緒に示した。以前のキュービックダイヤモンドのデータは<sup>6, 7)</sup>、また八面体ダイヤモンドのデータは<sup>5)</sup>による。

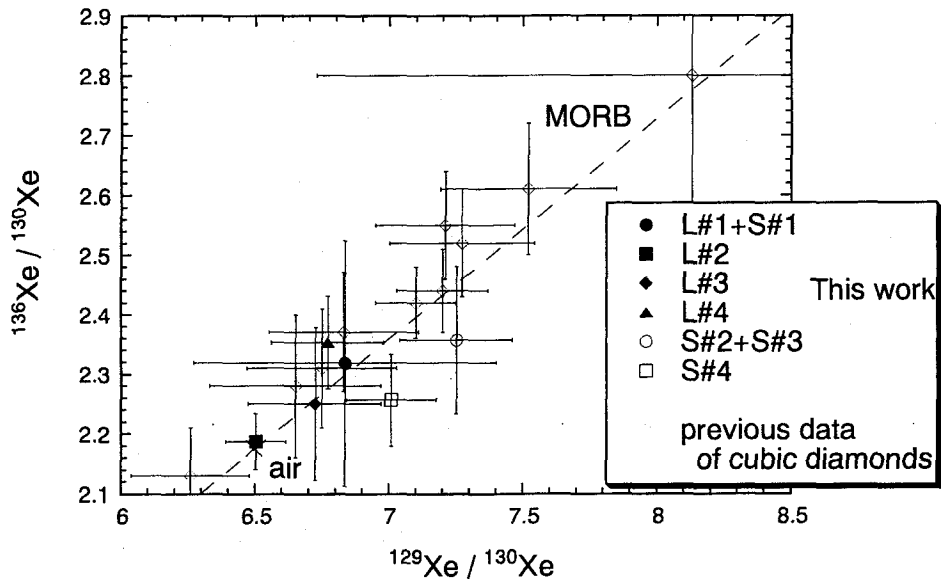


図3：キュービックダイヤモンドのXeのthree isotope plot。大気の組成とMORBのmixing lineを一緒に示した。以前のキュービックダイヤモンドのデータは<sup>7)</sup>による。

なかったためと考えている。Xeに関しては<sup>129</sup>Xeや<sup>136</sup>Xeで大気に対して10%程度の過剰が見られるが、これをthree isotope plotで示したのが図3である。このようなXeのthree isotope plotでもMORBのデータはやはり大気を通る直線上に分布するが、Xeではキュービックダイヤモンドのデータもほぼこの直線上に分布する。<sup>136</sup>Xeの過剰に対して<sup>238</sup>Uの自発核分裂による寄与が大きいとすると、Neの場

合と同様にダイヤモンドのデータの方がMORBに対する直線よりも右側に来ることが予想されるので、この結果は過剰な<sup>136</sup>Xeの起源として<sup>244</sup>Puの核分裂によるものが大きいことを示唆しているといえる。しかし、現在の測定精度では、これを断定するのは難しい。

キュービックダイヤモンド中の希ガスの分析は、現在も継続中である。今行っている分析では、大気の混入を取り除くために、まず試料を1600度に加熱して出てきたガスを分析し、次に2000度に温度を上げて抽出したガスを分析する段階加熱という方法を用いている。これにより、大気成分は1600度でほぼ全て取り除かれ、2000度に加熱してでてくるガスはマントル成分のみになると考えている。この詳しい結果についてはまだデータの解析が終わっていないが、<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar比で明らかに30000を超える値が得られるなど大気成分の混入の影響がかなり改善されているのは確かである。今後、この分析の結果から、大陸地殻下のマントルの希ガス組成について、新たな知見が得られることが期待される。

#### 参考文献

- 1) H.Hiyagon, M.Ozima, B.Marty, S.Zashu and H. Sakai: *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1301 (1992)
- 2) M.Honda, I.McDougal, D.B.Patterson, A.Douglgeris and D.A.Clague: *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 859 (1993)
- 3) S.H.Richardson, J.J.Gurney, A.J.Erlank and J. W.Harris: *Nature* **310**, 198 (1984)
- 4) R.Burgess, G.Turner and J. W.Harris: *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 389 (1992)
- 5) M.Honda, J.H.Reynolds E.Roedder and S.Esptein: *J. Geophys. Res.* **92**, 12507 (1987)
- 6) M.Ozima and S. Zashu: *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 19 (1988)
- 7) M.Ozima and S. Zashu: *Earth Planet. Sci. Lett.* **105**, 13 (1991)
- 8) S.R.Boyd, F.Pineau and M. Javoy: *Chem. Geol.* **116**, 29(1994)