

超高压変成岩とキンバーライト捕獲物質から読み解く
地球深部の水の挙動とマントル交代作用

Water behavior and mantle metasomatism in the deep Earth
decoded from ultrahigh-pressure metamorphic rocks and
kimberlite-derived xenocrysts

2017年2月

坂巻 邦彦
Kunihiko SAKAMAKI

超高压変成岩とキンバーライト捕獲物質から読み解く
地球深部の水の挙動とマントル交代作用

Water behavior and mantle metasomatism in the deep Earth
decoded from ultrahigh-pressure metamorphic rocks and
kimberlite-derived xenocrysts

2017年2月

早稲田大学大学院 創造理工学研究科
地球・環境資源理工学専攻 岩石学研究

坂巻 邦彦
Kunihiko SAKAMAKI

概 要

超高压変成岩の発見及び超高压実験の進歩は、地球表層物質の沈み込みに伴って H₂O がマントルへと運ばれることを明らかにした。マントルへと運ばれた H₂O は高い移動性と多様な成分への高い溶解度を持つため、マントル深度で交代作用を引き起こす媒体となる。マントル交代作用の解明には、地球表層物質の沈み込みによるマントルへの H₂O の運び込みとマントル深度での H₂O の挙動の解明が不可欠であるが、これらに関連付けてマントル深度での交代作用を解明した研究は少ない。地球深部での水の挙動とマントル交代作用の実証研究に必要な地球深部起源物質の地表での産出は主に超高压変成岩とキンバーライトなどのダイアトリーム捕獲物質に限られる。本研究では、カザフスタン共和国 Kokchetav 超高压変成岩とアメリカ合衆国コロラド高原キンバーライト捕獲物質を用いて、地球深部における沈み込み地球表層物質起源の H₂O の挙動とマントル交代作用の実際を解明した。

本論文は全 8 章から構成されている。

第 1 章 はじめに 第 1 章では、地球深部での水の挙動と交代作用の研究において、Kokchetav 超高压変成岩とコロラド高原キンバーライト捕獲物質を用いる意義を説明した。Kokchetav 超高压変成岩は、世界で最も深部 (深さ 200 km 以深)まで沈み込み、再び地表深度まで上昇してきた地殻物質起源の変成岩である。Kokchetav 超高压変成岩はマントル深部で H₂O に富む流体の影響を強く受けており、マントルへの物質循環過程での水の挙動を記録している。一方、コロラド高原キンバーライト捕獲物質は、世界で最低温のキンバーライトによって地球深部から極めて短時間のうちに地表にもたらされたマントル物質である。その低温条件と急速な上昇によって、捕獲物質は二次的な変質をほとんど被らずに、マントル深部の水の存在や貯留、水を介したマントル交代作用に関する情報を含んだまま地表に産した。これらの 2 地域は、地球深部での水の挙動と交代作用の実証研究に最適である。

第 2 章 カザフスタン共和国 Kokchetav 変成帯に産するダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩の岩石成因論—世界で 2 例目の Si 過剰チタン石を含む超高压変成岩— 第 2 章では、世界で 2 例目の Si 過剰チタン石を含むダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩が、深さ 200 km 以深の超高压条件下で珪質石灰岩に H₂O に富む流体を介して生成したことを明らかにした。本岩石は、グロシュラー成分に富むザクロ石、K に富み Na に乏しい単斜輝石、方解石、Si 過剰チタン石、石英からなり、グラノブラスティック組織を呈する。Si 過剰チタン石は、超高压条件下でのチタン石の 6 配位サイトに固溶されていた過剰 Si の証拠として離溶コース石を含む。Micro-FTIR 法を用いて、ザクロ石、単斜輝石、Si 過剰チタン石から OH 基とサブミクロンサイズの H₂O に富む流体包有物を検出した。サブミクロンサイズの H₂O に富む流体包有物は、これらの鉱物の生成時に取り込まれた。これらの鉱物からの OH 基とサブミクロンサイズの H₂O に富む流体包有物の発見は、本岩石が超高压条件下での生成時に極めて H₂O に富む環境下で生成したことを示している。

第 3 章 カザフスタン共和国 Kokchetav 変成帯に産するダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩の岩石成因論—変成ダイヤモンドの H₂O に富む流体環境下での生成— 第 3 章では、

ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩が、珪質ドロマイト質石灰岩に H₂O に富む流体が浸透することで生成した超高压変成岩であることを示し、浸透した H₂O に富む流体からダイヤモンドが結晶化したことを明らかにした。本岩石は世界で初めて報告されたダイヤモンドを含む超高压変成岩である。ザクロ石と K に富む単斜輝石の互層からなり、ルチルとダイヤモンドを含む。本岩石中のダイヤモンドは 100 μm 以上の粒径をもち、変成作用起源ダイヤモンドとしては極めて粗粒である。Micro-FTIR 法を用いて、ザクロ石と単斜輝石から OH 基と H₂O に富む流体包有物を検出した。また、粗粒ダイヤモンドから H₂O に富む流体包有物を発見した。これらのダイヤモンドと母晶のザクロ石と単斜輝石中の水の証拠は、これらの鉱物が H₂O に富む流体環境下で生成した証拠である。

第 4 章 深部沈み込みスラブ内で生じる交代作用—“沈み込みスラブ内超高压交代変成作用”修正モデルの提唱— 第 4 章では、Kokchetav 変成帯に産する 2 種類のザクロ石—単斜輝石

岩の研究結果に基づいて、沈み込みスラブ内部での H₂O に富む流体を介した交代作用を説明する“沈み込みスラブ内超高压交代変成作用”修正モデルを提唱し、説明した。本修正モデルは、沈み込み物質としてカルクシリケイト岩を加えたことで、沈み込み地殻物質の脱水、沈み込み地殻物質への流体の浸透、沈み込み炭酸塩岩および珪質炭酸塩岩中での脱 CO₂ 反応と交代作用後の生成物の違い、流体に溶存し沈み込み物質中を移動した成分、そして、沈み込み地殻物質中での片麻岩からザクロ石—単斜輝石岩への H₂O を運ぶ媒体の変化を明らかにした。超高压条件下での H₂O に富む交代流体の起源は沈み込んだ片麻岩である。片麻岩は、深さ 250 km までに脱水し、H₂O を放出する。放出された H₂O に富む流体は周囲の炭酸塩岩およびカルクシリケイト岩に浸透し、炭酸塩鉱物を反応させ脱 CO₂ 作用を引き起こした。その結果、Ca に富むザクロ石と単斜輝石からなるスカルン様岩、ザクロ石—単斜輝石岩が生成した。生成したザクロ石—単斜輝石岩は H₂O に富む交代流体の一部を OH 基と流体包有物として取り込んだ。ザクロ石—単斜輝石岩に取り込まれた水は、沈み込みに伴ってマントル深部へと運ばれ、上部マントル深部からマントル遷移層深度に達する。

第 5 章 コロラド高原 Garnet Ridge に産する含水 Na-ザクロ石—超高压条件下でのマントル交代作用の産物— 第 5 章では、Garnet Ridge 産するパイロープ捕獲結晶からパーガス閃石

の離溶ラメラを世界で初めて報告し、離溶以前の“含水 Na-ザクロ石”が上部マントル深部でレルゾライトと Na に富む H₂O 流体間の交代作用によって生じたことを明らかにした。パイロープからのパーガス閃石の離溶はコロラド高原から初めての報告である。Garnet Ridge には漸新世に生じたキンバーライトダイアトリームによってコロラド高原下部のマントルからもたらされた基質を持たないパイロープ単結晶が産する。“含水 Na-ザクロ石”の生成深度は 200~250 km である。“含水 Na-ザクロ石”を生成させた Na に富む交代流体の起源はコロラド高原下部の沈み込んだファラロンプレート以前の海洋地殻である。

第6章 コロラド高原に産するカンラン石捕獲結晶中の単斜輝石と磁鉄鉱のラメラ—含水リングウッドタイトの証拠—

第6章では、コロラド高原キンバーライトのカンラン石捕獲中から初めてディオプサイドと磁鉄鉱のラメラを記載し、このラメラがカンラン石中で連晶していた含水リングウッドタイトの分解生成物であることを明らかにした。ディオプサイドと磁鉄鉱のラメラは同地域からは初めての報告である。ディオプサイドと磁鉄鉱の針状ラメラは母晶のカンラン石の [001] 方向に配列し、板状ラメラは母晶のカンラン石の (010) 面に平行に配列している。ディオプサイドと磁鉄鉱のラメラを含むカンラン石は比較的 Fa 成分に富む (Fo_{89-91.5})。磁鉄鉱の Fe³⁺ は、含水リングウッドタイトの分解時の脱水酸化反応によって含水リングウッドタイト中の Fe²⁺ が酸化されたものである。ディオプサイド中の Ca は、含水リングウッドタイトの分解過程でのラメラへの Ca の濃集で説明される。カンラン石中で連晶していた含水リングウッドタイトは、深さ 300 km 以深の上部マントル深部起源である。カンラン石中で連晶していた含水リングウッドタイトの証拠の発見は、上部マントル深部以深に相当量の水が貯留されていることを示す。

第7章 マントルへの H₂O のインプットとマントル交代作用 第7章では、Kokchetav 産超高压ザクロ石—単斜輝石岩とコロラド高原下部のマントル物質の研究に基づき、地球深部における水の挙動と交代作用の総括を行った。地球表層物質の沈み込みはマントルへの H₂O のインプットとみなすことができる。始生代～原生代末までは、ザクロ石や単斜輝石などの非含水鉱物によってマントル深部へ水が運ばれる。原生代以降、マントルの冷却が進み、フェンジャイトやローソン石などの含水鉱物によって相当量の水がマントルへと運ばれるようになった。含水鉱物は沈み込み過程で必ず分解し、水に富む流体を放出する。放出された流体は、沈み込み物質自身を浸透し、交代作用を引き起こす。非含水鉱物によってマントルへと運び込まれた水は上部マントル深部およびマントル遷移層にまで達し、含水リングウッドタイトとして相当量の水が貯留される。地球深部の水の挙動とマントル交代作用は、マントルへの水のインプットや貯留にかかわる、地球史を通じたマントル進化史の解明の一端を担う重要なテーマである。

第8章 結論 第8章では、本学位論文の結論であり、地球深部での水の挙動とマントル交代作用について、カザフスタン共和国 Kokchetav 変成帯およびコロラド高原に産するキンバーライト捕獲物質から得られた結果をまとめた。

Water behavior and mantle metasomatism in the deep Earth decoded from ultrahigh-pressure metamorphic rocks and kimberlite-derived xenocrysts

Abstract

Mantle metasomatism is the concept introduced in the 1970s when studies on kimberlite-derived materials started. Mantle metasomatism is caused by flux of H₂O-rich fluids that have high mobility and high solubility of various components at mantle conditions. Discovery of ultrahigh-pressure metamorphic (UHPM) rocks and development of UHP experiments since the 1980s clarified that H₂O was transported from the Earth's surface into mantle depths by deep subduction of crustal materials. It is still unclear that mantle metasomatism which was caused by H₂O transported by deep subduction of crustal materials. Occurrence of deep Earth materials in the Earth's surface is limited to UHPM rocks and kimberlite-delivered xenoliths/xenocrysts. In this study, water behavior and metasomatism in mantle depths were clarified using natural samples of the Kokchetav UHPM rocks and the Colorado Plateau kimberlite-delivered xenocrysts.

This thesis consists of 8 chapters.

Chapter 1 is the introduction that presented significance of UHPM rocks and kimberlite-delivered xenocrysts for detailed study on water behavior and metasomatism in mantle depths. UHPM rocks originate in crustal materials that were subducted toward the deep mantle settings of at least the coesite stability and then were exhumed to the shallow crustal levels. The Kokchetav UHPM rocks experienced the highest metamorphic pressure >6 GPa in the world. Previous studies demonstrated evidence of H₂O-rich fluid conditions during formation of the Kokchetav UHPM rocks; so, the Kokchetav UHPM rocks are the best for study on water behavior and fluid-mediated metasomatism in deeply subducted materials. The Colorado Plateau kimberlite is one of the world's coldest kimberlites and derived mantle materials from upper mantle depths. Lawsonite-eclogite xenoliths occurs in this area. The kimberlite-delivered xenoliths/xenocrysts contain evidence for metasomatism and water storage in the upper mantle underneath the Colorado Plateau.

Chapter 2 described supersilicic titanite and the host diamond-free garnet-clinopyroxene rock from the Kumdy-Kol area of the Kokchetav Massif. This rock looks like a low-P skarn and has constituent minerals of grossular, K₂O-bearing clinopyroxene, calcite, supersilicic titanite, quartz, and K-feldspar, showing a granoblastic texture. Titanite has exsolved coesite needles and plates indicating excess Si in the six-coordinated site (supersilicic titanite) under UHP conditions. This supersilicic titanite is the second report in the world. A protolith of this rock was estimated at Al₂O₃-bearing siliceous limestone. Micro-FTIR analyses identified structural OH and submicroscopic fluid inclusions (molecular H₂O) in garnet, clinopyroxene, and structural OH in supersilicic titanite. These

structural OH and submicroscopic fluid inclusions in these minerals indicate that this rock formed under H₂O-rich fluid and UHP conditions.

Chapter 3 presented crystallization of the coarsest Kokchetav diamond from flux of H₂O-rich fluids and fluid-mediated formation of diamond-bearing garnet-clinopyroxene rock from the Kumdy-Kol area. Diamond-bearing garnet-clinopyroxene rock is one of the first reported diamond-bearing metamorphic rocks. This rock is composed of monomineralic layers of garnet and K₂O-bearing clinopyroxene with rutile and diamond. The size of diamond reaches 100 μm across. A protolith of this rock was estimated at Al₂O₃-bearing siliceous dolomitic limestone. Micro-FTIR analyses identified submicroscopic fluid inclusions was identified in separated coarse-grained diamonds, in addition to structural OH and submicroscopic fluid inclusions in host garnet and clinopyroxene. These pieces of evidence of H₂O suggest that diamond was precipitated from H₂O-rich fluids as at the same stages as formation of the host rock.

Chapter 4 introduced the revised “*intraslab UHP metasomatism*” model, which originally proposed by Ogasawara (2004, 2009) and Imamura et al. (2013). This model explains deep subduction of calcsilicate rocks and carbonate rocks, formation of diamond, supersilicic titanite, and K₂O-bearing clinopyroxene, change of water carrier, and metasomatism caused by H₂O-rich fluid flux in deeply subducted continental materials. The source of H₂O-rich fluids that caused metasomatism was dehydrating gneisses in the deeply subducted slab. The fluids dissolved some components such as C, K₂O, and TiO₂ in gneisses, infiltrated surrounding rocks such as marbles and siliceous carbonate rocks, and caused metasomatism. The fluid flux caused decarbonation in the adjacent carbonate-bearing rocks to generate CO₂. The CO₂ largely changed (lowered) carbon solubility in the fluids. As a result, carbon was precipitated as diamond. A part of the infiltrated fluids was incorporated into the generated garnet and clinopyroxene as structural OH and submicroscopic metasomatism. The significant amount of OH and H₂O in garnet-clinopyroxene rock could be transported into deeper mantle, at least mantle transition zone.

Chapter 5 described the first discovery of exsolved amphibole in pyrope xenocrysts from the Garnet Ridge kimberlite, the Colorado Plateau. Exsolved amphibole has pargasitic compositions. Amphibole exsolution in pyrope results from breakdown of a precursor “hydrous Na-garnet” composition (Mg, Na_x)₃(Al_{2-x}, Mg_x)Si₃O_{12-2x}(OH)_{2x}. The growth conditions of the “hydrous Na-garnet” were estimated at 6 – 8 GPa corresponding to the mantle depths of 200 – 250 km. “Hydrous Na-garnet” was formed by metasomatic reactions between typical lherzolitic garnet and Na-rich aqueous fluid in the deep upper mantle. The source of metasomatic Na-rich fluid is ancient oceanic crust that was subducted before subduction of the Farallon Plate beneath the Colorado Plateau.

Chapter 6 described composite diopside-magnetite lamellae after hydrous ringwoodite lamellae in olivine xenocrysts from the Colorado Plateau kimberlite. The composite lamellae were first found in discrete olivine crystals at Buell Park and Green Knobs. The diopside-magnetite lamellae

were recognized in relatively Fe-rich grains ($Fo_{89} - 91.5$). The lamellae that are composed of diopside:magnetite = average 66:34. Raman mapping analyses showed that diopside and magnetite were intergrown with each other in each isolated lamella. The Fe-rich compositions of host olivine and volume fractions of diopside and magnetite in lamellae indicate that the lamellae were decomposition products of former hydrous ringwoodite lamellae which intergrew with olivine at the depths >300 km. During exhumation stages, hydrous ringwoodite lamellae were decomposed to diopside plus magnetite with olivine and H_2 . The identified diopside-magnetite lamellae after hydrous ringwoodite lamellae in olivine are evidence for water storage in the deep upper mantle > 300 km underneath the Colorado Plateau.

Chapter 7 compiled the results of the Kokchetav UHPM rocks and the Colorado Plateau kimberlite-delivered xenocrysts and described a model of water behavior and metasomatism in the deep Earth. Subduction of crustal materials plays role of water input into Earth' mantle. In geologic time between Archean and the end of Proterozoic, nominally anhydrous minerals (NAMs) such as garnet, clinopyroxene, and SiO_2 phases are major carriers of water into mantle. Water in NAMs could be transported into deep upper mantle and mantle transition zone and would be dehydrated by heating and decompressing at those levels. A part of the released fluids rose into the shallower mantle and caused metasomatism of mantle peridotites; hydrous Na-garnet from the Colorado Plateau formed during such mantle metasomatism. The significant amounts of water released from dehydrating NAMs was stored deep upper mantle and mantle transition zone levels; the finding of precursor hydrous ringwoodite lamellae in olivine indicates water storage in deep mantle > 300 km under the Colorado Plateau. Since the end of Proterozoic when mantle temperatures sufficiently decreased, hydrous phases such as phengite and lawsonite could be survived in deeply subducted slabs. Significant amounts of water were transported by such hydrous phases up to 300 km, and then were decomposed to generate H_2O -rich fluids. The generated H_2O -rich fluids infiltrated the surrounding subducted materials and caused metasomatism; the Kokchetav garnet-clinopyroxene rock is the product of such metasomatic events in deeply subducted continental materials. A part of the fluids was incorporated into the generated garnet-clinopyroxene rock and could be transported into greater depths.

Chapter 8 is the conclusion that summarized water behavior, water storage, and mantle metasomatism in the deep Earth decoded from the Kokchetav UHPM rocks and the Colorado Plateau kimberlite-delivered xenocrysts.

目 次

第 1 章	はじめに	1
1-1	カザフスタン共和国 Kokchetav 超高压変成岩	2
1-2	アメリカ合衆国コロラド高原に産するキンバーライト捕獲物質	7
第 2 章	カザフスタン共和国 Kokchetav 変成帯に産する ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩の岩石成因論 —世界で 2 例目の Si 過剰チタン石を含む超高压変成岩—	11
2-1	Kumdy-Kol 地域産ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩	11
2-2	分析手法	12
2-3	試料記載	14
2-4	ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩中の水	21
2-5	全岩組成	29
2-6	原岩の推定	30
2-7	OH 基を含むザクロ石と単斜輝石の生成条件	31
2-8	ザクロ石と単斜輝石中に含まれる H ₂ O 分子の起源	32
2-9	H ₂ O に富む環境下での Si 過剰チタン石の生成	33
2-10	ザクロ石—単斜輝石岩中の不均質な流体環境	34
2-11	ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩の成因	35
第 3 章	カザフスタン共和国 Kokchetav 変成帯に産する ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩の岩石成因論 —変成ダイヤモンドの H ₂ O に富む流体環境下での生成—	37
3-1	Kumdy-Kol 地域産ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩	37
3-2	試料記載	37
3-3	ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩中の水	40
3-4	全岩組成と含水量の見積もり	45
3-5	原岩の推定	46
3-6	OH 基を含むザクロ石と単斜輝石の生成条件	47
3-7	ザクロ石と単斜輝石中の H ₂ O 分子の起源	48
3-8	ダイヤモンド中の包有物とダイヤモンドの生成環境	49
3-9	ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩の成因	50

第 4 章	深部沈み込みスラブ内で生じる交代作用	
	— “沈み込みスラブ内超高压交代変成作用” 修正モデルの提唱—	51
4-1	沈み込みスラブ内での H ₂ O の挙動と交代作用における役割	51
4-2	“沈み込みスラブ内超高压交代変成作用” 修正モデルの提唱	51
第 5 章	コロラド高原 Garnet Ridge に産する “含水 Na-ザクロ石”	
	—超高压条件下でのマントル交代作用の産物—	59
5-1	コロラド高原 Garnet Ridge	59
5-2	Garnet Ridge に産するパイロープ捕獲結晶	60
5-3	ザクロ石中の離溶角閃石	66
5-4	パイロープ捕獲結晶中の水	70
5-5	パイロープ結晶の母岩の推定	74
5-6	角閃石の離溶以前の Na と OH を含むザクロ石	76
5-7	“含水 Na-ザクロ石” の生成条件	79
第 6 章	コロラド高原に産するカンラン石捕獲結晶中の 単斜輝石と磁鉄鉱のラメラ	
	—含水リングウッダイトの証拠—	82
6-1	コロラド高原 Buell Park と Green Knobs	82
6-2	Buell Park と Green Knobs に産するカンラン石捕獲結晶	83
6-3	カンラン石捕獲結晶中の OH 基	91
6-4	カンラン石中のディオプサイドと磁鉄鉱のラメラの成因	93
6-5	含水リングウッダイトラメラの生成深度	96
6-6	コロラド高原下のマントル深部への水の貯留の示唆	97
第 7 章	地球深部への H ₂ O のインプットとマントル交代作用	98
7-1	沈み込む海洋地殻による H ₂ O のインプットと交代作用	98
7-2	沈み込み大陸地殻による H ₂ O のインプットとマントル交代作用	101
7-3	上部マントル深部からマントル遷移層における H ₂ O の貯留	102
7-4	地球史を通じたマントル交代作用	104
第 8 章	結論	106
	謝辞	108
	引用文献	110
	研究業績	124

第1章 はじめに

マントル交代作用の概念は、キンバーライト捕獲物質の研究が盛んに行われ始めた1970年代に登場した (e.g., O'Reilly and Griffin, 2013). マントル交代作用は、既存の鉱物の化学組成を変化 (modal metasomatism) や新たな鉱物の生成 (cryptic metasomatism) を伴う地質作用であり、多様な成分を溶かし込んだ H_2O に富む流体が媒体となり引き起こされる。1980年代には、超高压変成岩の発見及び超高压実験の進歩により、地球表層物質の深部沈み込みに伴って水がマントル深部へと運ばれることが明らかになった。マントル深部まで運ばれた水の挙動とマントル交代作用は互いに密接に関わる地質作用であるが、これまでにこれらを統合的に説明した研究例は極めて少ない。地球深部での水の挙動と交代作用の実証研究には地球深部起源物質が必要であるが、その地表での産出は極めて稀である。主に超高压変成岩とキンバーライトなどのダイアトリーム捕獲物質に限られる。本研究では、世界で最も深部まで沈み込んだカザフスタン共和国 Kokchetav 超高压変成岩と最低温キンバーライトであるアメリカ合衆国コロラド高原キンバーライト捕獲物質を用いて、地球深部の水の挙動とマントル交代作用を明らかにした。

超高压変成岩は、スラブの沈み込みに伴ってコース石 (SiO_2 の高压多形) の安定な深さ以深まで沈み込み、再び地表まで上昇した地殻物質起源の変成岩である。超高压変成岩の発見は、比較的密度の低い地殻物質がマントル深部へと沈み込むことを実証的に示した (Chopin, 1984)。1990年には、カザフスタン共和国 Kokchetav 変成帯産からダイヤモンドを含む超高压変成岩が発見された (Sobolev and Shatsky, 1990)。Kokchetav 超高压変成岩の発見により、地殻物質がマントル深部 200 km 以深まで達することが明らかになった。超高压変成岩研究は、これまで考えられていたよりも大深度への沈み込み過程での大陸地殻物質の進化および沈み込む物質による地球表層からマントル深部への物質循環の解明に貢献してきた。Kokchetav 超高压変成岩は、最も深部まで沈み込んだ情報を保持する地殻起源物質として極めて重要な研究試料である。Kokchetav 超高压変成岩はマントル深部まで運ばれた水の情報を含む (Katayama *et al.*, 2006)。また、流体を介して生成する交代岩 (スカルン) に酷似した超高压変成が産する (Sobolev and Shatsky, 1990; Sakamaki and Ogasawara, 2014)。Kokchetav 超高压変成岩は、他の超高压変成岩と比較し、マントル深部で水の影響を強く受けて生成したと考えられており、マントル深部での水の情報保持のまま地表に産している。Kokchetav 超高压変成岩に含まれる水や交代作用の情報を岩石学的

に読み解くことで、深部沈み込み過程での水の挙動と沈み込みスラブ内部で生じる交代作用の実際が解明される。

キンバーライト捕獲物質は、地球深部からの爆発的な噴火により地表にもたらされたマントル物質である。キンバーライトに捕獲された地球深部起源物質はマントル深度から短時間のうちに地表に達するため、二次的な変質を免れる。その結果、地球深部起源物質はマントル深度での水や交代作用の情報を保持したまま地表に産する。キンバーライト捕獲物質は人類が初めて手にした地球深部起源物質であり、超高压変成岩が発見された現在でも極めて重要な地球深部起源である。コロラド高原中央部にはローソン石エクロジャイトの捕獲岩を含むキンバーライトが産する。ローソン石エクロジャイトの産出は、極めて低温のマントル条件の証拠であり、同地域下のマントル条件が極めて低温であったことを示す。同地域のキンバーライトは世界で最低温のキンバーライトの一つである。水の情報はマントル条件が低温であるほど保持されやすく、これまでに同地域に産するマントル起源のザクロ石やカンラン石捕獲物質からマントル深度での水の証拠が示されている (e.g., Aines and Rossman 1984b)。コロラド高原キンバーライトの捕獲物質はマントル交代作用の実際や交代作用を引き起こす水の起源、マントル深部への水の貯留を解明する上で最適な試料である。

1-1 カザフスタン共和国 Kokchetav 超高压変成岩

超高压変成岩と大陸-大陸衝突帯

1984年、コース石がイタリアの Dora Maira (Chopin, 1984) とノルウェーの Western Gneiss Region (Smith, 1984) の変成岩中から初めて報告された。その後、カザフスタン共和国 Kokchetav 変成帯産からダイヤモンドが発見された (Sobolev and Shatsky, 1990)。変成岩中でのこれらの超高压条件で安定な鉱物の発見は地殻物質がプレートの沈み込みに伴ってマントル深部まで沈み込み、再び上昇してきたことを示した。超高压変成岩研究は、これまで考えられていたよりも大深度への沈み込み過程での大陸地殻物質の進化の解明に貢献してきた。

超高压変成岩は、地質時代の大陸-大陸衝突帯に産する (Fig. 1-1)。これまでにダイヤモンドを含む超高压変成岩は、ノルウェー Western Gneiss Region (Dobrzhinetskaya *et al.*, 1995)、ドイツ Saxonian Erzgebirge (Massone, 1999)、ギリシャ Rhodope (Mposkos and Kostopoulos, 2001)、インドヒマラヤ Tso Moriri (O'Brien *et al.*, 2001)、チェコ共和国 Bohemian (Kotkova *et al.*, 2011)、イタリア

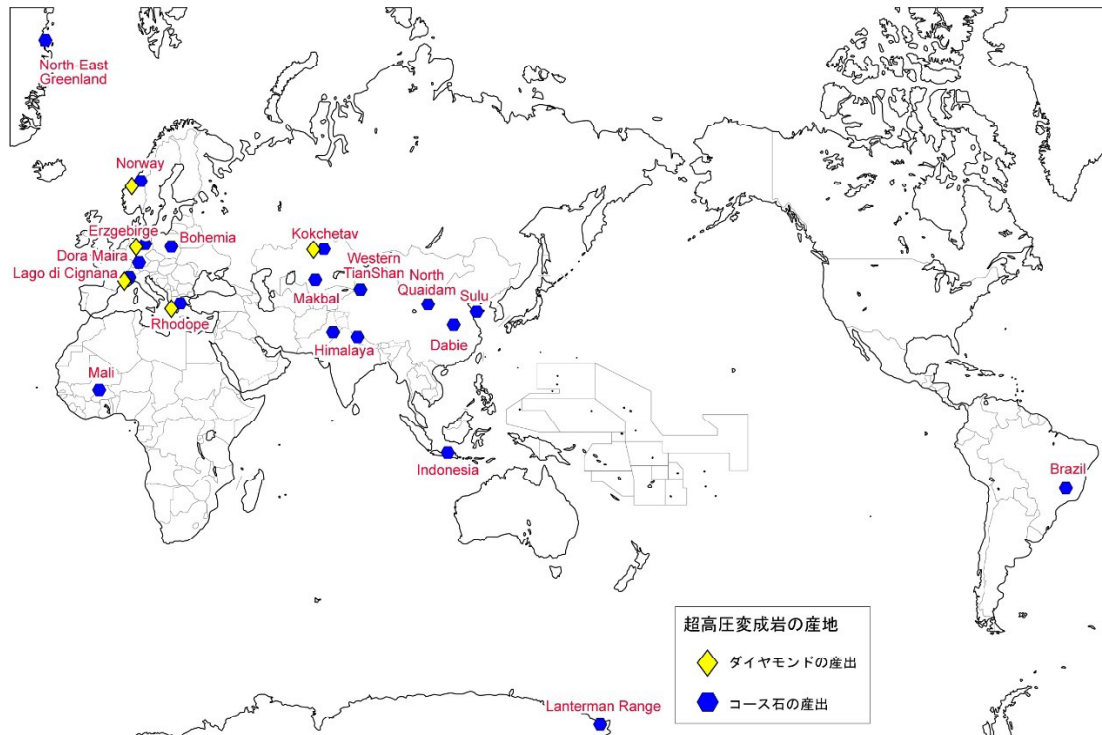


Fig. 1-1. 世界の超高压変成岩の産地 (Liou *et al.*, 2004 に加筆)

アルプス Lago di Cignana (Frezzotti *et al.*, 2011)などから報告されている (Fig. 1-1). これらのダイヤモンドを含む超高压変成岩中で、Kokchetav 超高压変成岩は最もダイヤモンドの産出量が多い。また、Kokchetav ダイヤモンドは、多様な岩系中に含まれ、産状もザクロ石やジルコン、K に富む電気石、単斜輝石中の包有物や基質や粒間鉱物として産し、ダイヤモンドの形態も多様である (e.g., Ogasawara, 2005; Schertl and Sobolbev, 2013).

超高压変成帯の産出が大陸—大陸間のプレートの収束帯 (衝突型)に産する理由は、大陸衝突帯が超高压変成岩の上昇機構を持つためだと考えられてきた (e.g., Liou *et al.*, 1997, 2004). Maruyama *et al.* (1996)は、大陸衝突帯における超高压変成岩の上昇機構を説明する、“wedge extrusion”モデルを提唱した。このモデルの概要は次の通りである。大陸同士の衝突帯では、一方の大陸プレートが他方のプレートの下部に一旦沈み込むが、大陸地殻の低い密度によってマントル深部まで沈み込むことが出来ない。その結果、先行して沈み込んだ密度の高い海洋プレートはちぎれ (slab break-off), マントル深部へと沈み込んでいく。密度の低い大陸リソスフェアは沈み込む原動力を失い、一転上昇に転じる。その結果、スラブ上部とウェッジマントルが絞り出され地表深度まで上昇する。このモデルに従うと、超高压変成岩は薄い板状の岩体 (厚さ 2 km 程度)として地殻浅所まで達し、その上盤は正断層で、下盤が逆断層で比較的低変成度の変

成岩に境される。また、下盤側は、高温の超高压岩体の貫入によって接触変成を被るため、低压変成岩が分布する。このモデルによって予測された超高压岩体の薄い板状構造と下盤側の低変成度の変成岩の産出は、Kokchetav 変成帯の地質構造と調和的であることが示された (Kaneko *et al.*, 2000; Terabayashi *et al.*, 2002)。Kokchetav 超高压変成岩の上昇機構の説明として、この“wedge extrusion モデル”は最も合理的なモデルある。

カザフスタン共和国 Kokchetav 超高压変成帯

Kokchetav 変成帯はカザフスタン共和国北部に位置し、北西—南東方向に 80 km 以上、幅 17 km に広がる変成帯である (Dobretsov *et al.*, 1995)。この変成帯はウラル-モンゴリアン褶曲帯に囲まれた後期原生代—古生代の変成岩からなる岩体として産する。この地域は、古生代初期の起きたシベリアクラトンとカザフ地塊との衝突帯である (Maruyama *et al.*, 2002)。

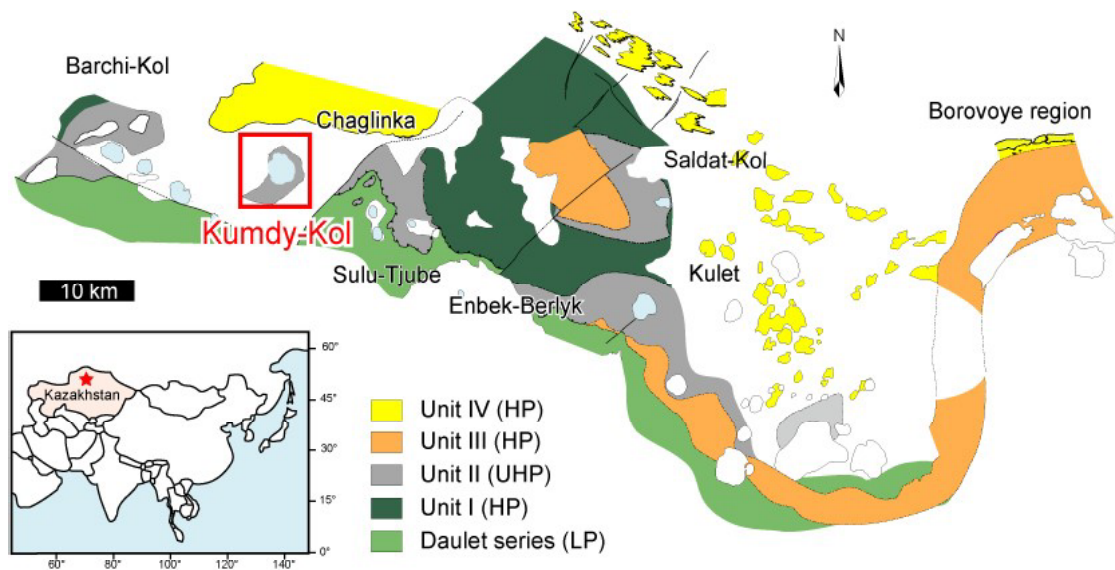


Fig. 1-2. カザフスタン共和国北部 Kokchetav 変成帯の地質図。Kaneko *et al.* (2000)による地質図に加筆。第 2, 3 章のザクロ石—単斜輝石岩は赤い四角で示された Kumdý-Kól 地域から採取された。

1990年代前半、Kokchetav 変成帯の地質は、異なる変成条件を被った7つのユニットからなるテクトニックメランジュであると解釈されていた (e.g., Dobretsov *et al.*, 1995). 1997年から、早稲田大学、東京工業大学、スタンフォード大学の研究者から構成された調査隊が Kokchetav 変成帯を二度にわたり広域に調査し、8000個以上の試料を採取した。調査隊は、得られたデータに基づいて地質図を作成し (Kaneko *et al.*, 2000), Kokchetav 変成帯が5つの水平な変成ユニット (Unit I~IV, Daulet suite)から構成される層状構造をなしていることを示した。超高压変成岩は Unit II に属する。Kokchetav 超高压変成岩のピーク変成年代は、同地域の片麻岩中のジルコンの Sensitive high resolution ion micro-probe (SHRIMP) U-Pb 分析から、 537 ± 9 Ma と見積もられた (Katayama *et al.*, 2001, 2003).

Kokchetav 変成岩からは次の超高压条件の証拠が報告されている。ダイヤモンド (Sobolev and Shatky, 1990; Ogasawara *et al.*, 2000), コース石 (Parkinson and Katayama, 1999; Katayama *et al.*, 2000), Si 過剰チタン石 (Ogasawara *et al.*, 2002; Sakamaki and Ogasawara, 2014), 新鉱物 K を含んだ電気石, 丸山電気石 (Ota *et al.*, 2008; Shimizu and Ogasawara, 2013; Lussier *et al.*, 2016), K_2O を含む単斜輝石 (e.g., Ogasawara *et al.*, 2002; Bindi *et al.*, 2003; Mikhno and Korsakov, 2013; Sakamaki and Ogasawara, 2014). これまでの研究で、Kokchetav 超高压変成岩の最高変成条件は >6 GPa, >1000 °C (Ogasawara *et al.*, 2000, 2002; Okamoto *et al.*, 2000; Katayama *et al.*, 2001; Mikhno and Korsakov, 2013) と見積もられている。

ダイヤモンドの産出は、Kokchetav 変成帯西部の Kumdy-Kol 地域 (Unit II) に限られる。ダイヤモンドは、ドロマイトマーブル、ザクロ石—黒雲母片麻岩、ザクロ石—単斜輝石岩、丸山電気石—カリ長石—石英岩、方解石マーブル等の岩石に含まれる (小笠原, 2009). Kokchetav ダイヤモンドの平均粒径は $10 \mu\text{m}$ 程度であり (Schertl and Sobolev, 2013), ザクロ石, 単斜輝石, ジルコンなどの包有物として含まれることが多い。Kokchetav 変成岩中で、最もダイヤモンドの含有量が高い岩石はドロマイトマーブルである。最高含有量は 2700 carat/t と見積もられている (Yoshioka *et al.*, 2001). ドロマイトマーブル中のダイヤモンドの大きさは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。これらのダイヤモンドは同岩石中で2段階に成長している (Ishida *et al.*, 2003; 小笠原, 2009; Imamura *et al.*, 2013). ザクロ石—黒雲母片麻岩のダイヤモンド含有量は、ドロマイトマーブルについて2番目であると考えられているが、ドロマイトマーブル中の十分の一程度である (小笠原, 2009). また、ダイヤモンドの二段階での成長は認められない。ザクロ石—単斜輝石岩中のダイヤモンドの粒径は $100 \mu\text{m}$ に達し、Kokchetav のみならず他の超高压変成帯 (例えば、ノルウェー、ドイツ、ギリシャ、チェコ、イタリア) の平

均的な変成ダイヤモンドの大きさ (10 μm)と比較しても非常に粗粒な結晶である (Schertl *et al.*, 2004; Schertl and Sobolev, 2013).

ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩は Sobolev and Shatsky (1990)により最初に記載されたダイヤモンドを含む母岩であり, これまでに最も研究されてきた Kokchetav 超高压変成岩の一つである (e.g., De Corte *et al.*, 1998; Hwang *et al.*, 2004, 2013; Schertl *et al.*, 2004; Shatsky *et al.*, 2005; Mikhno and Korsakov, 2013). 同地域からはダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩も報告されていたが (e.g., Perchuk *et al.*, 1996; Inoue and Ogasawara, 2003), 研究者の関心はダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩に過度に向けられ続けた. 一部の研究者は, ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩のすべてが低压の交代岩 (スカルン)であると決めつけていたようである (小笠原, 2009). その結果, ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩の成因論は置き去りにされた. その後, ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩中から, 世界で 2 例目のコース石の離溶を含むチタン石が報告された (Inoue and Ogasawara, 2003; Sakamaki and Ogasawara, 2014). チタン石からのコース石の離溶は, 超高压条件下での母晶のチタン石の 6 配位サイトの Ti を過剰の Si が置換していた証拠である (Knoche *et al.*, 1998; Ogasawara *et al.*, 2002). この Si 過剰チタン石はダイヤモンドの以上の高压条件の証拠であり, ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩が超高压条件下で生成したことが明らかになった. ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩は Kokchetav 超高压変成岩の中で最もマントル深部まで沈み込んだ情報を含んでいる岩石の一つである.

ダイヤモンドを含む/含まないザクロ石—単斜輝石岩は主にザクロ石と Na に乏しい単斜輝石から構成されている (Sobolev and Shatsky, 1990; Sakamaki and Ogasawara, 2014). 単斜輝石の組成から, エクロジャイトとは区別される. これらの二つの鉱物からなる鉱物組み合わせは, スカルンに酷似している. ザクロ石—単斜輝石岩の成因については議論があり, 原岩は何か, なぜスカルン様岩が超高压条件下で生成したのか, なぜダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩中のダイヤモンドは他の変成ダイヤモンドと比較して粗粒なのか, その炭素の起源は何か. 本研究では, Sobolev and Shatsky (1990)によって初めての報告されたものと類似の粗粒のダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩と, 世界で 2 例目の Si 過剰チタン石を含むダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩を用いた. これらの岩石の主構成鉱物であるザクロ石と単斜輝石は, 非含水鉱物 (nominally anhydrous minerals, NAMs)であり, 低压では OH 基を構造中に含まないが, 高压・超高压条件下では, 圧力と H_2O 活動度に依存して微量の OH 基を含み得る. 本研究ではザクロ石と単斜輝石中の OH 基と H_2O 分子を調べ, 沈み込み表層物質内部での流体環境を明らかにした.

1-2 アメリカ合衆国コロラド高原に産するキンバーライト捕獲物質

アリゾナ州 Garnet Ridge キンバーライト産パイロープ捕獲結晶

アメリカ合衆国コロラド高原中央部には、ナバホ火山地域 (Navajo Volcanic Field) と呼ばれる漸新世から中新世に活発な火山活動が生じた地域がある。この火山地域は Four Corners から約 300 km 北西、ユタ州—アリゾナ州境の Monument upwarp から約 125 km 西—南西方向に広がりを持ち、現在 80 以上の火山岩類や貫入岩が認められる (Semken, 2003)。これらの火山岩類や貫入岩の岩型の多くはミネット (minette) と蛇紋石化した超苦鉄質微角礫岩 (serpentinized ultramafic microbreccia, SUM) であるが、一部キンバーライトの産出が報告されている (Allen and Balk, 1954)。これらのダイアトリームからは上部地殻、下部地殻、上部マントル起源の多様な捕獲岩・捕獲結晶が報告されている (Semken, 2003)。

アリゾナ州 Garnet Ridge は Four Corners から西に 50 km、ナバホ火山地域の中央に位置するキンバーライトダイアトリームである。このキンバーライトによってマントル物質がもたらされた (Smith *et al.*, 2004)。Garnet Ridge キンバーライトにはコース石を含んだローソン石エクロジャイト捕獲岩が産する (Usui *et al.*, 2003)。ローソン石は極めて低温、高圧の深部沈み込みスラブ内部で安定な鉱物である (Schmidt and Poli, 1994; Pawley, 1994; Schmidt, 1996; Okamoto and Maruyama, 1999)。コース石を含んだローソン石エクロジャイトの発見は、コース石の安定なマントル深部にあっても、コロラド高原下のマントルが極めて低温だったことを示している。これまでに、ローソン石エクロジャイトは世界中で 13 地域から報告されている (Tsuji-mori *et al.*, 2006)(Fig. 1-3)。コロラド高原に産するローソン石エクロジャイトの起源は、約 800 km 離れた北米大陸西部から底角に沈み込んだファラロンプレートと考えられている (Usui *et al.*, 2003)。コロラド高原下のマントル深部からのキンバーライトの噴火により、沈み込んだファラロンプレートの一部が捕獲され、地表にもたらされた。近年、コロラド高原に産する捕獲岩・捕獲結晶から、コロラド高原下のマントルが被った地質過程の解明がされており、マントル岩石学・鉱物学の重要な研究フィールドである (Smith, 2013; Schulze *et al.*, 2014; Behr and Smith, 2016)。

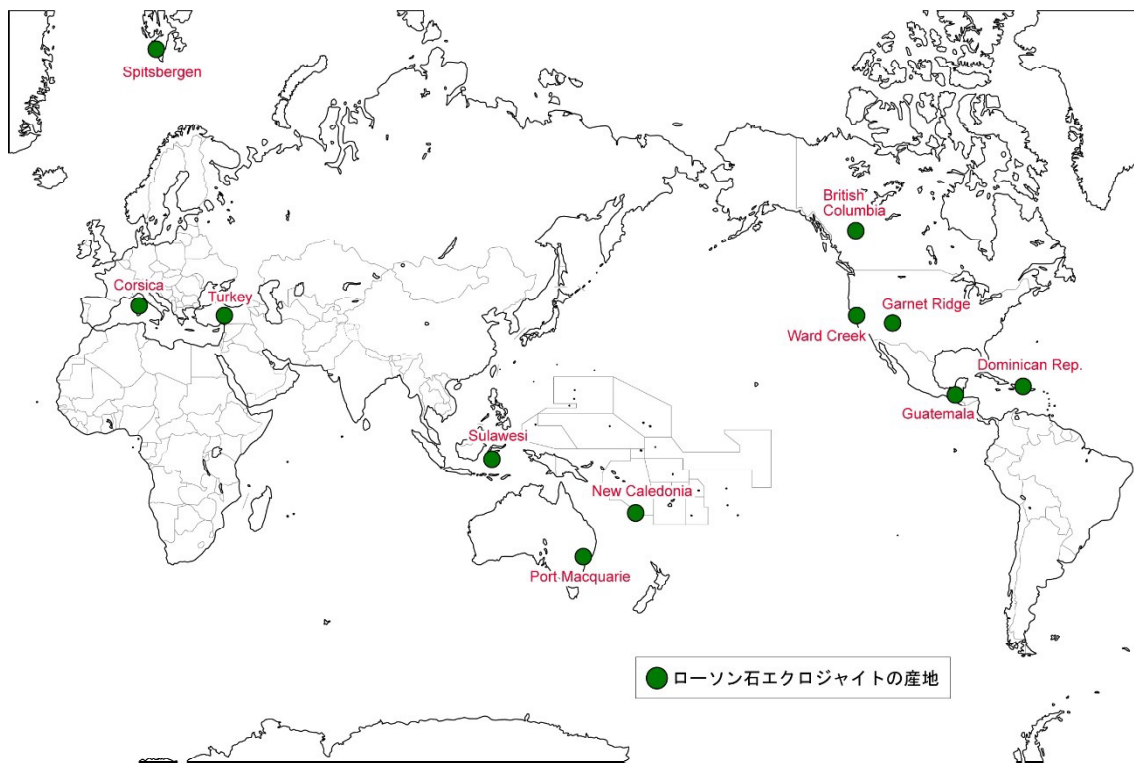


Fig. 1-3. 世界のローソン石エクログタイトの産地 (Tsumimori *et al.*, 2006 に加筆)

Garnet Ridge キンバーライトには、基質を持たないマントル起源のパイロープ捕獲結晶が産する (e.g., Gregory, 1916; Switzer, 1975; Wang *et al.*, 1999; Smith *et al.*, 2004). このパイロープ結晶は広い化学組成範囲を示し、ケイ酸塩、硫化物、酸化物、チタン酸塩、流体-メルトなどの多様な包有物を含む (e.g., Wang *et al.*, 1999, 2000; Sato and Ogasawara, 2013; Sato *et al.*, 2014). このパイロープの多様な化学組成と包有物は、コロラド高原下のマントルが極めて不均質であったことを示唆している. また、このパイロープ結晶からも構造中の OH 基が報告されている (Aines and Rossman, 1984b; Wang *et al.*, 1999; Ogasawara *et al.*, 2012, 2013). パイロープ捕獲結晶中の OH 基は、コロラド高原下のマントルの H₂O に富む流体環境を示唆している. パイロープ中に保持されたマントルの流体環境に関する情報は、コロラド高原下の極めて低温のマントル条件とキンバーライトの噴出によるマントル深部からの急速な減圧・冷却によって、拡散せずに地表にもたらされた.

本研究では、Garnet Ridge 産パイロープ結晶中から角閃石の離溶ラメラを発見した. これは、初めてのコロラド高原からのパイロープ中の Na を含む角閃

石の離溶の報告である。Na を含む角閃石の離溶は、離溶前の Na と OH 基に富むザクロ石の化学組成を示している (Song *et al.*, 2005)。これまでのところ Na に富むザクロ石 (>1 wt% Na₂O)の報告は、南アフリカや他の地域のキンバーライトパイプ中に限られている (e.g., Moore and Gurney, 1985; Sautter *et al.*, 1991)。ザクロ石中に含まれる Na は少量であっても超高压条件の証拠である (Sobolev and Lavrent'ev, 1971; Bishop *et al.*, 1978)。本研究では、Na に富む角閃石の離溶ラメラを含むパイロープを記載し、離溶前の Na と OH 基を含むザクロ石、“含水 Na-ザクロ石”の存在を示す。“含水 Na-ザクロ石”は、コロラド高原下におけるカンラン岩と沈み込んだ海洋地殻起源の H₂O に富む流体間の相互作用の産物である。

アリゾナ州 Buell Park, ニューメキシコ州 Green Knobs 産カンラン石捕獲結晶

Buell Park と Green Knobs は、Garnet Ridge から南東方向に約 250 km , アリゾナ州とニューメキシコ州の州境に位置する類似のキンバーライトダイアトリームである。Buell Park と Green Knobs には上部マントル起源捕獲物質が産する (Aoki *et al.*, 1976; Behr and Smith, 2016)。また両地域にはカンラン岩や基質を伴わないカンラン石結晶が産することが特徴である。本研究では、両地域のカンラン石捕獲結晶から、ディオプサイドと磁鉄鉱からなるラメラを初めて記載した。同様のラメラは火成岩に含まれるカンラン石中からの報告はなく、キンバーライト (Green and Burnley, 1988)や月のダナイトや玄武岩 (Gooley *et al.*, 1974; Bell *et al.*, 1975), 隕石 (Greshake *et al.*, 1998; Mikouchi *et al.*, 2000)から報告されている。ディオプサイドに含まれる Ca と磁鉄鉱に含まれる Fe³⁺はカンラン石中では極めて微量元素であり、このラメラの成因をカンラン石からの離溶で説明することは出来ない。本研究では、このディオプサイドと磁鉄鉱からなるラメラの成因がカンラン石中に共存していた含水リングウッダイトの減圧過程での分解生成物であることを明らかにした。リングウッダイトはカンラン石の高圧多型 (γ 相)であり、上部マントル深部もしくはマントル遷移層下部の深度で安定な鉱物である。本研究で発見したカンラン石中のラメラは、深さ 300 km 以深でカンラン石と連晶した含水リングウッダイトの証拠である。リングウッダイトの OH 基固溶度は、カンラン石と比較して極めて高く、マントル深部条件における重要な水の貯留相と考えられている (Ohtani, 2005)。これまでにコロラド高原上の上部マントル深部以深に相当量の水が貯留されている証拠は見つかっておらず、本研究によって初めて示された。

Table 1-1. 本論文で用いた鉱物の略語と鉱物名

略語	鉱物名	
	日本語名 (グループ名)	英語名
Alm	アルマンデイン	almandine
Cal	方解石	calcite
Coe	コース石	coesite
Cpx	(単斜輝石)	clinopyroxene
Crm		carmichaelite
Crn	コランダム	corundum
Cr-Spl	クロムスピネル	chromian spinel
Ctn		crichtonite
Di	ディオプサイド	diopside
Dia	ダイヤモンド	diamond
Fa	ファヤライト	fayarite
Fo	フォルステライト	forsterite
Grp	グラファイト	graphite
Grs	グロシュラー	grossular
Grt	(ザクロ石)	garnet
Ilm	イルメナイト	ilmenite
Kfs	カリ長石	K-feldspar
Mag	磁鉄鉱	magnetite
Mgs	マグネサイト	magnesite
Ol	(カンラン石)	olivine
Phe	フェンジャイト	phengite
Prp	パイロープ	pyrope
Qz	石英	quartz
Rt	ルチル	rutile
Sri		srilankite
Ti-Chu	チタンクリノヒューマイト	titanian clinohumite
Ttn	チタン石	titanite

第 2 章

カザフスタン共和国 Kokchetav 変成帯に産する ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩の岩石成因論 —世界で 2 例目の Si 過剰チタン石を含む超高压変成岩—

2-1 Kumdy-Kol 産ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩

本研究で使用したダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩は、Kokchetav 変成帯西部の Kumdy-Kol 地域のダイヤモンドを含む地層を鉱山開発する計画があった際に掘削されてできたズリの中から採取された採取された (Fig. 2-1). Kumdy-Kol 地域は、Kaneko *et al.* (2000)では Unit II でに区分され、主な岩相は片岩、片麻岩類で、レンズやブロック状のザクロ石—単斜輝石岩、エクロジャイト、ドロマイトマーブル、ドロマイト質マーブル、方解石マーブル、ザクロ石—Ti 斜ヒューム石岩を含む (Kaneko *et al.*, 2000; Sobolev *et al.*, 2003; Sitnikova, 2010). 本地域の変成岩は、超高压条件の証拠として、ダイヤモンド (e.g., Sobolev and Shatsky, 1990, Ogasawara, 2005), コース石 (Katayama *et al.*, 2000a, b), 離溶のコース石を含むチタン石 (Ogasawara *et al.*, 2002; Sakamaki and Ogasawara, 2014), 丸山電気石 (Ota *et al.*, 2008; Shimizu and Ogasawara, 2013), カリウムに富む単斜輝石 (Bindi *et al.*, 2003; Sakamaki and Ogasawara, 2014)を含む。また、本地域の変成岩中の非含水鉱物 (nominally anhydrous minerals, NAMs) 中に OH 基が含まれることが知られており、これも非常に高い圧力条件で生成した証拠と考えられている (Langer *et al.*, 1993; Katayama *et al.*, 2006; Kikuchi and Ogasawara, 2006; Sakamaki and Ogasawara, 2014). Kokchetav 変成帯の最高変成温度圧力条件は、1990 年代前半の Kokchetav 研究の黎明期にはロシアグループによって <4 GPa, 約 1000 °C (Sobolev and Shatsky, 1990; Shatsky *et al.*, 1995; Zhang *et al.*, 1997; Shatsky *et al.*, 1999)と見積もられていたが、2000 年以降、さらに高い圧力条件の証拠が見つかり、現在では > 6 GPa, > 1000 °C と考えられている (Okamoto *et al.*, 2000; Katayama *et al.*, 2001; Ogasawara *et al.*, 2002; Mikhno and Korsakov, 2013). Kokchetav 変成帯の Unit II 中で、Kumdy-Kol 地域に産する超高压変成岩が最も超高压条件の証拠を含んでいる。岩石が Kokchetav 産の変成ダイヤモンドと超高压変成岩の産状と特徴についての詳細なレビューは Schertl and Sobolev (2013)によって示されているので、参照されたい。

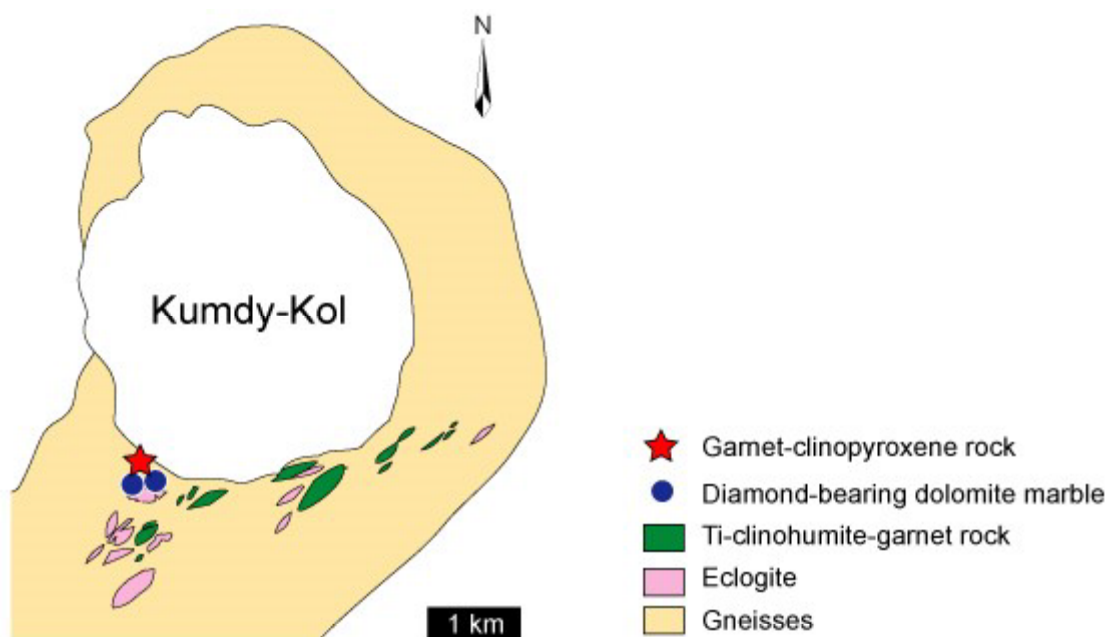


Fig. 2-1. カザフスタン共和国北部 Kokchetav 変成帯西部 Kumdy-Kol 地域の地質図. Kaneko *et al.* (2000)による地質図に加筆.

2-2 分析手法

本研究では、鉱物同定および化学組成分析のために、電子プローブ X 線マイクロアナライザー、レーザーラマン分光法、フーリエ変換型顕微赤外分光法を用いた。各手法の分析条件を以下にまとめた。特に断りのない限り、他の研究試料に対しても同様の手法および分析条件を使用した。

電子プローブ X 線マイクロアナライザー

鉱物の化学組成と元素の二次元分布は、早稲田大学地球科学教室に設置されている JXA-8900 電子プローブ X 線マイクロアナライザー (JEOL Ltd.)を用いて分析を行った。特性 X 線の分光には波長分散法を用いた。定量分析では、主要構成元素 (Si, Ti, Al, Cr, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, \pm P, \pm F, \pm Ni, \pm Co) の測定を、LaB₆ フィラメントを使用し、15 kV の加速電圧、20 nA の照射電流、10 μ m の電子線照射範囲の条件で行った。特性 X 線のピークでは 10 秒、前後のバックグラウンドでは各 5 秒ずつカウントを得た。特性 X 線マッピングは、1 μ m の電子線照射範囲で行った。定量分析の補正法は $\Phi(\rho z)$ 法を用いた。定量

分析で用いた特性 X 線と標準試料の組み合わせを Table 2-1 に示した。

Table 2-1. 定量分析で用いた特性 X 線と標準試料の組み合わせ

特性X線	標準試料
Si-K α	珪灰石
Ti-K α	TiO ₂
Al-K α	曹長石,
Cr-K α	Cr ₂ O ₃
Fe-K α	Fe ₂ O ₃
Mn-K α	MnO
Mg-K α	MgO
Ca-K α	珪灰石
Na-K α	ヒスイ輝石
K-K α	氷長石
P-K α	KTiPO ₅
F-K α	蛍石

レーザーラマン分光法

細粒鉱物の同定には早稲田大学地球科学教室に設置されているレーザーラマン分光計, LabRAM300 (Horiba Jobin Yvon S.A.S.)を用いた。励起光源には 488 nm の固体レーザー, 514.5 nm の Ar⁺レーザー, 632.8 nm の He-Ne レーザーを併用して用い, ラマンスペクトルに現れるフォトルミネッセンス (photoluminescence)との区別を行った。分析はすべて室温条件下で行い, MPlan 100x 対物レンズ (Olympus Co., Tokyo, Japan)を用いて非偏光のラマンスペクトルが得られた。分析は焦点位置で行い, レーザー照射範囲は約 3 μm である。得られたラマンスペクトルの波数は, Si 結晶を用いて, $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ の精度で較正を行った。

フーリエ変換型顕微赤外分光法

鉱物中の水 (OH 基, H₂O)は早稲田大学地球科学教室に設置してあるフーリエ変換型顕微赤外分光計 (micro-FTIR)(Thermo Nicolet, Avatar 370 with

Continuum) を用いて分析した。KBr ビームスプリッターと液体窒素冷却型 MCT-A 検出器 (推奨波数: $650\sim 4500\text{ cm}^{-1}$) を使用した。波数分解能は 4 または 8 cm^{-1} に設定した。大気中の湿気の影響を除去するため、分光計、顕微鏡、ステージには常に窒素ガスを流した状態で分析を行った。赤外吸収スペクトルは分析前にポリスチレンフィルムで較正を行った。スポット分析では測定範囲を $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ に設定した。得られた赤外吸収スペクトルは、LabSpec 4.10 software を用いてガウス-ローレンツ関数 (the Lorentzian-Gaussian function) で曲線回帰を行い、赤外吸収帯の位置、ピーク強度、半値全幅 (full width at half maximum, FWHM) を求めた。

2-3 試料記載

ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩 (試料番号: XX16) はグラノプラスティック組織を呈し、ザクロ石、単斜輝石、方解石と少量の石英とチタン石、カリ長石を含む (Fig. 2-2)。ザクロ石は $0.5\sim 2\text{ mm}$ の自形から半自形結晶として産する。ザクロ石は方解石、単斜輝石、石英の包有物を含む。ザクロ石の化学組成は Grs_{59-65} , Alm_{20-24} , Prp_{6-8} (mol%) である (Table 2-2)。メージャライト成分を示唆する過剰 Si は検出されなかった。1つのザクロ石結晶中での化学組成の明瞭な不均質は認められない。ザクロ石の化学組成は Shatsky *et al.* (2005) のダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩と Hwang *et al.* (2004) のダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩と類似する (Fig. 2-3)。

単斜輝石は半自形の結晶 (最大 1 cm) として産する。単斜輝石は、ザクロ石と方解石の包有物を含む。単斜輝石は、微細なカリ長石とフェンジャイトの離溶ラメラ組織を含む。これらの微細な離溶相はラマン分光計を用いて同定した (Fig. 2-4)。離溶したカリ長石は、 $284, 468, 513\text{ cm}^{-1}$ にラマンピークを示した。離溶したフェンジャイトは $265, 700\text{ cm}^{-1}$ にラマンピークを示す。単斜輝石中のこれらの離溶ラメラは同一薄片内でも粒子ごとに異なる。本研究では単斜輝石の離溶相と離溶組織に基づいて単斜輝石を次のように分類した (Fig. 2-2d-f)。

- Type A: 離溶組織が累帯分布し、フェンジャイトの離溶が卓越するコア部、カリ長石の離溶が卓越するマントル部、離溶が含まないリム部からなる粒子。
- Type B: フェンジャイトの離溶が卓越するコア部と離溶が生じていないリム部からなり、カリ長石の離溶を含まないもしくは稀である粒子。
- Type C: フェンジャイトの離溶を欠き、カリ長石の離溶のみを粒子全体に含む粒子。

Type A 単斜輝石のコア部は、離溶ラメラが濃集するため、鏡下では半透明である (Fig. 2-2d). 離溶したフェンジャイトは最大 30 μm の針状の粒子として産する. また、カリ長石の離溶も稀に認められ、最大で 10 μm の柱状の粒子として産する. マントル部は、鏡下ではコア部より明るく見える. マントル部のカリ長石の離溶の大きさはコア部のものと同じである. 母晶の単斜輝石と離溶相を含めた範囲 (100 μm x 100 μm) の化学組成を測定し、離溶以前の化学組成を見積もった (Table 2-2). コア部の化学組成は $\text{Di}_{64-68}\text{Hd}_{32-36}$, K_2O 含有量は 0.64~1.16

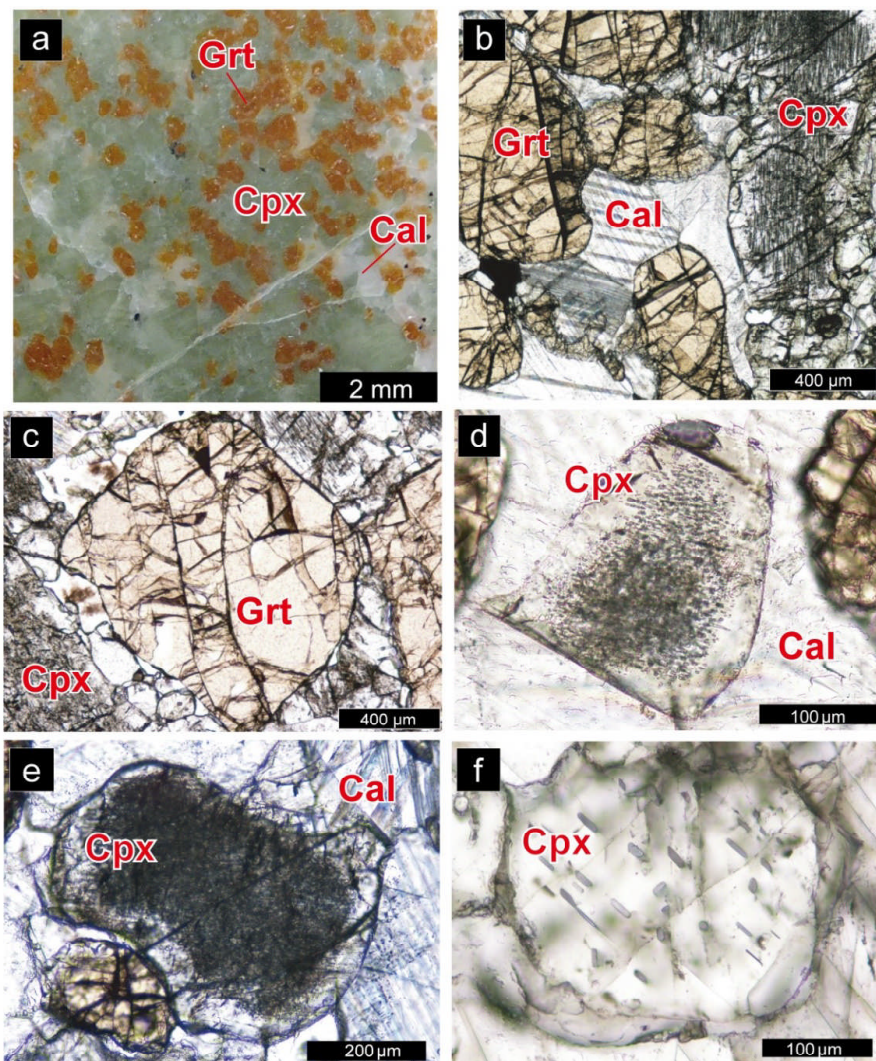


Fig. 2-2. ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩(試料番号: XX16)の試料写真(a)と顕微鏡写真(単ポーラ). (b)岩石組織, (c)ザクロ石, (d)type A 単斜輝石, 離溶したフェンジャイトとカリ長石を含むコア部と離溶した単斜輝石を含むマントル部, 離溶相を含まないリム部から成る粒子, (e)type B 単斜輝石, 離溶したフェンジャイトとカリ長石を含むコア部と離溶相を含まないリム部, (f)type C 単斜輝石, 離溶した粗粒のカリ長石のを全体に含む

wt% (平均 0.87 wt% K₂O)であった。離溶以前の化学組成を見積もった。マントル部の化学組成は Di₆₆₋₆₇Hd₃₃₋₃₄, K₂O 含有量は 0.53~0.74 wt% (平均 0.63 wt% K₂O)であった。リム部の化学組成は, Di₆₅₋₆₆Hd₃₄₋₃₅, K₂O 含有量は 0.04 wt%以下であった。

Type B 単斜輝石のコア部は, 離溶ラメラが濃集するため, 鏡下では半透明である (Fig. 2-2e)。離溶したフェンジャイトは, 最大 200 μm の針状の粒子として産する。離溶したフェンジャイトはコア部に均一に分布する。コア部の化学組成は Di₆₄₋₆₈Hd₃₂₋₃₆, 平均 0.76 wt% K₂O であった。リム部の化学組成は Di₆₅₋₆₆Hd₃₄₋₃₅, K₂O 含有量は 0.02 wt%以下であった。

Type C 単斜輝石は, 離溶したカリ長石の長柱状結晶 (最大 70 μm)を含む (Fig. 2-2 f)。Type C の単斜輝石中の離溶カリ長石をレーザーラマン分光計で分析したところ, kokchetavite (Hwang *et al.*, 2004)や K-cymrite (Fasshauer *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 2009)を示すラマンピークは認められず, すべてカリ長石であることが確認された。Type C の単斜輝石の離溶以前の化学組成を, 離溶相と母晶の面積分率から求めた。離溶以前の化学組成は Di₇₀Hd₃₀, K₂O 含有量は 0.67 wt% K₂O であった。

Table 2-2. ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩のザクロ石と単斜輝石の化学組成

	garnet	clinopyroxene							
		type A			type B		type C		
		(core)	(mantle)	(rim)	(core)	(rim)	Ex. Kfs area%	Cpx host 4.5%	precursor 95.5%
SiO ₂	38.89	53.91	53.11	52.41	53.27	53.21	65.65	53.21	53.77
TiO ₂	0.61	0.07	0.04	0.05	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02
Al ₂ O ₃	20.19	1.96	1.55	0.94	2.22	1.27	19.15	1.27	2.08
Cr ₂ O ₃	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00
FeO*	13.35	10.21	9.90	10.19	8.72	8.72	0.27	8.72	8.34
MnO	1.77	0.18	0.16	0.15	0.12	0.13	0.04	0.13	0.13
MgO	0.83	10.01	10.92	11.30	10.91	11.59	0.02	11.59	11.07
CaO	24.86	21.98	23.15	24.38	22.93	24.84	0.18	24.84	23.72
Na ₂ O	0.00	0.17	0.21	0.23	0.19	0.17	0.50	0.17	0.18
K ₂ O	0.01	0.97	0.53	0.01	0.76	0.04	14.37	0.02	0.67
Total	100.53	99.46	99.58	99.65	99.15	99.99	100.29	99.97	99.98
Number of cations on the basis of oxygen									
Oxygen	12	6	6	6	6	6	8	6	6
Si	3.000	2.030	2.003	1.985	2.005	1.993	2.994	1.993	2.006
Ti	0.035	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Al	1.835	0.087	0.068	0.042	0.098	0.056	1.029	0.056	0.091
Cr	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000
Fe ³⁺	0.129								
Fe ²⁺	0.668	0.322	0.312	0.323	0.274	0.273	0.010	0.273	0.260
Mn	0.203	0.006	0.005	0.005	0.004	0.004	0.001	0.004	0.004
Mg	0.054	0.562	0.614	0.638	0.612	0.647	0.001	0.647	0.615
Ca	2.055	0.887	0.936	0.990	0.925	0.997	0.009	0.997	0.948
Na	0.000	0.012	0.015	0.017	0.014	0.012	0.044	0.012	0.013
K	0.001	0.047	0.025	0.000	0.036	0.002	0.836	0.001	0.032
Total	7.982	3.954	3.981	4.001	3.970	3.997	4.929	3.985	3.971

* Total Fe as FeO

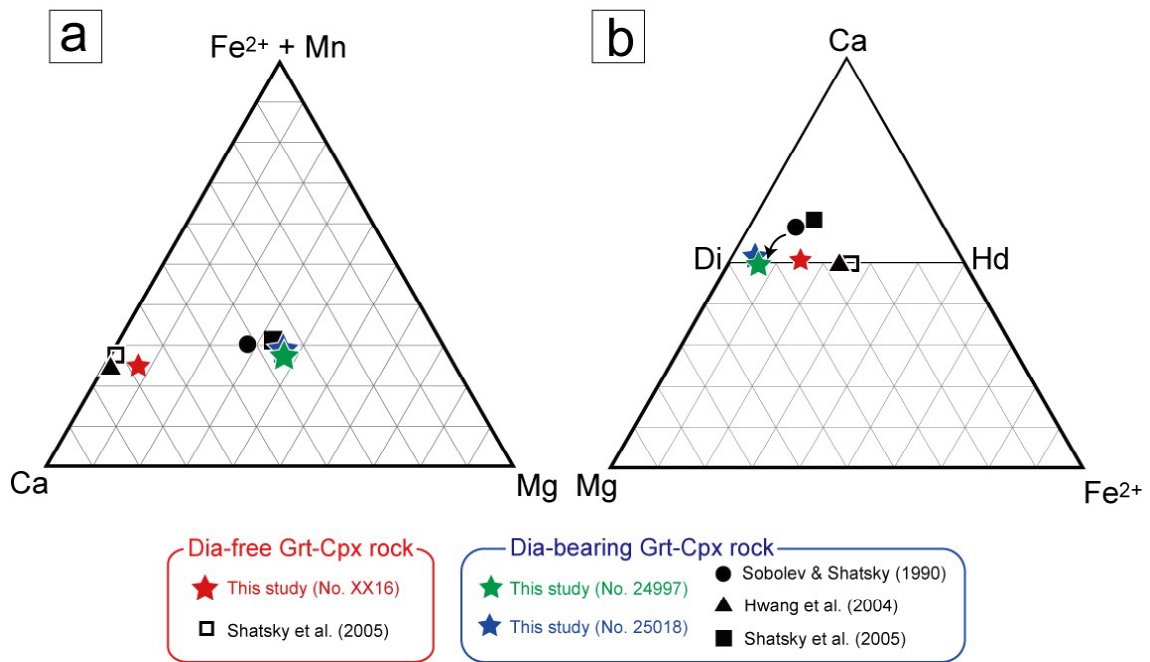


Fig. 2-3. (a)ザクロ石の化学組成を示す (Fe²⁺+Mn)-Ca-Mg 組成三角形. (b)単斜輝石の化学組成を示す Ca-Mg-Fe²⁺組成三角形.

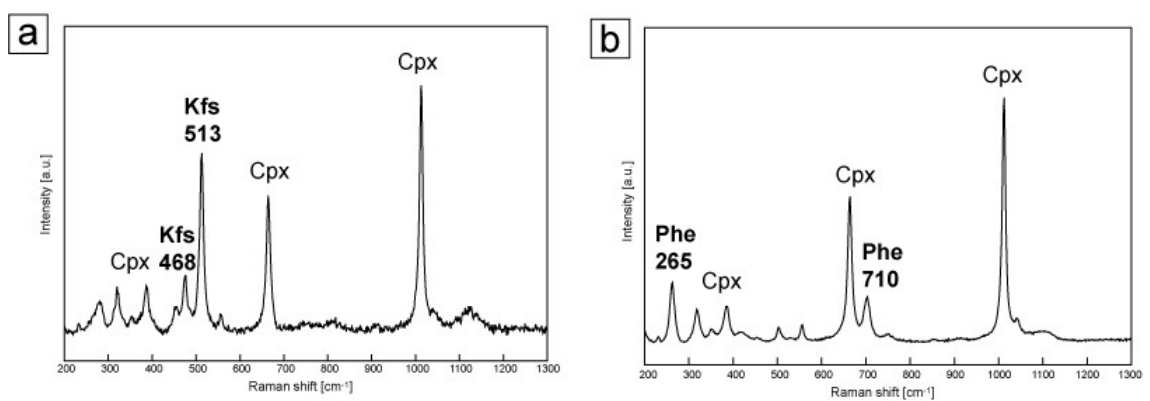


Fig. 2-4. 離溶したカリ長石 (a)とフェンジャイト (b)のラマンスペクトル. K-cymrite のラマンピークは認められなかった.

本岩石中の単斜輝石の化学組成は、Shatsky *et al.* (2005)のダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩中のもの ($\text{Di}_{48}\text{Hd}_{52}$)よりも高く、Sobolev and Shatsky (1990) のダイヤモンドを含むザクロ石—輝石岩中のもの ($\text{Di}_{85}\text{Hd}_{15}$)よりも低い (Fig. 2-3).

チタン石は最大 1.5 mm の半自形結晶として基質に産する。チタン石は離溶コース石を中心部分 (コア部)に含む (Fig. 2-5)。離溶コース石はレーザーラマン分光気を用いて同定された。離溶コース石のラマンスペクトルは明瞭な 524 cm^{-1} のピークを示す (Fig. 2-5b)。離溶コース石は針状また板状の結晶として産し、コア部に均質に分布する。針状のコース石は長さ $10\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ で、大部分の粒子は母晶チタン石の (100)方向に平行に配列し、稀に (110)方向に配列している。板状のコース石の大きさは $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である。チタン石からのコース石の離溶は、同地域の方解石マーブル中から最初に報告され (Ogasawara *et al.*, 2002), 本岩石中のものは世界で 2 例目である。チタン石からのコース石の離溶はチタン石中の Ti を置換して 6 配位サイトに過剰 Si が固溶されていたことを示し、減圧過程で過剰 Si が析出するときであっても、圧力がコース石の安定領域であったことを示している (Ogasawara *et al.*, 2002)。Si 過剰チタン石 (CaSiSiO_5)は Knoche *et al.* (1998) によって 8.5 GPa, $1350\text{ }^\circ\text{C}$ の条件で合成された。比較的細粒 ($<500\text{ }\mu\text{m}$)のチタン石は半自形結晶として基質に産する。コース石の離溶は認められない。チタン石の化学組成分析では、コース石が研磨面に露出していなかったため、超高压条件下にチタン石に固溶されていた過剰 Si を見積もることは出来なかった。現在の母晶のチタン石中からは過剰 Si は検出されなかった (Table 2- 3)。

方解石は基質に産する。包有物としてザクロ石、単斜輝石、コース石の離溶を含むチタン石中に含まれる。方解石は他の構成鉱物と共生関係にあり、減圧過程でアラゴナイトから転移したものである。ドロマイトなどの他の炭酸塩鉱物は認められない。

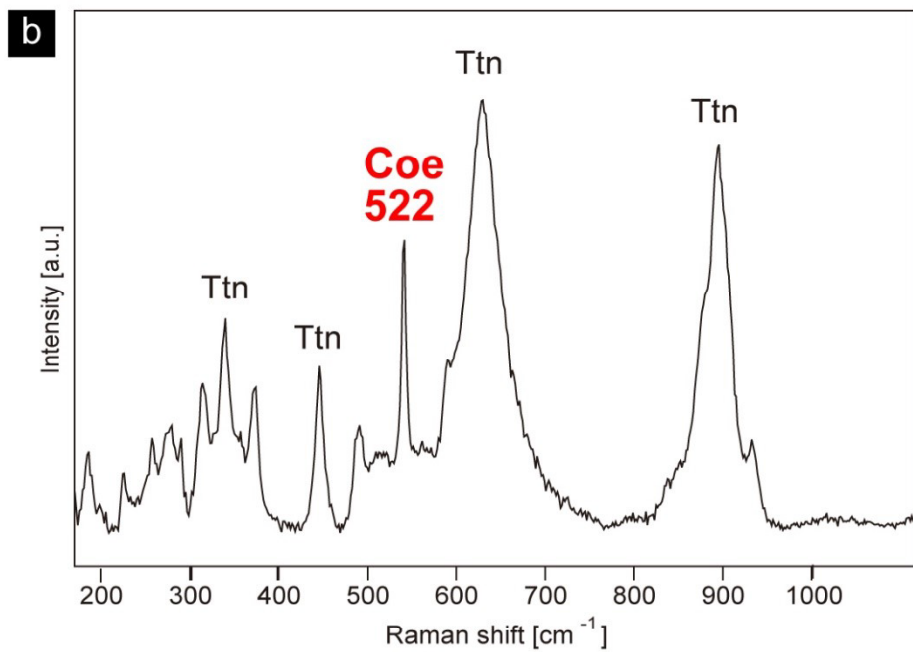
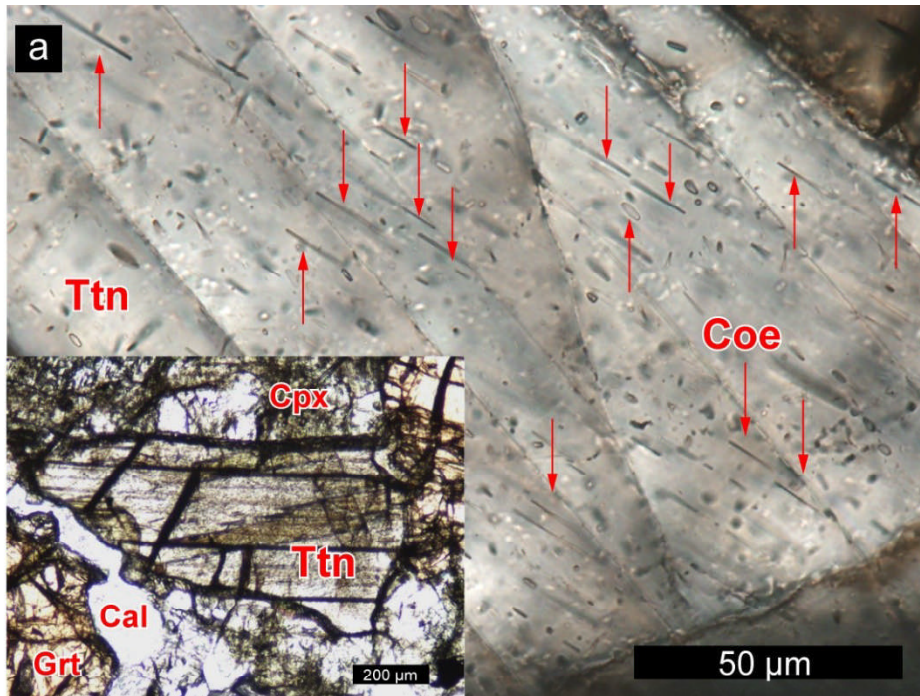


Fig. 2-5. (a) 離溶コース石を含んだチタン石の顕微鏡写真 (単ポーラ) と (b) 離溶コース石のラマンスペクトル. 離溶コース石は, チタン石粒子のコア部に含まれている. 離溶相はほとんどがコース石であり, 石英は少量認められた.

Table 2-3. ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩のコース石の離溶を含むチタン石の代表的な化学組成. 粒子表面に離溶コース石は露出していなかった. コア部は離溶したコース石を含む領域. リム部は離溶したコース石を含まない領域.

	core	rim
SiO ₂	30.69	30.42
TiO ₂	35.09	35.03
Al ₂ O ₃	2.10	2.48
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00
FeO*	0.65	0.58
MnO	0.03	0.02
MgO	0.07	0.05
CaO	28.51	28.75
Na ₂ O	0.03	0.03
K ₂ O	0.01	0.00
P ₂ O ₅	0.21	0.22
F	1.89	2.23
O=F	-0.80	-0.93
Total	98.48	98.87

Number of ions

on the basis of total cation = 3

Si	1.012	1.000
Ti	0.870	0.866
Al	0.081	0.096
Cr	0.000	0.000
Fe ³⁺	0.016	0.014
Mn	0.001	0.001
Mg	0.003	0.003
Ca	1.008	1.013
Na	0.002	0.002
K	0.000	0.000
P□	0.006	0.006
Total	3	3
F	0.209	0.249

* Total Fe as FeO

2-4 ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩中の水

ザクロ石，単斜輝石，チタン石の OH 基と H₂O の分析と定量法

Micro-FTIR 法を用いてザクロ石と単斜輝石中の OH 基と H₂O 分子の分析を行った (Fig. 2-6). 両面研磨片は厚さ 150~500 μm に調整し，両面を酸化アルミニウム (10000 番)で琢磨した (Fig. 2-6b). 両面研磨片で得られたスペクトルは 200 回の積算を行った.

作成した両面研磨片には離溶したコース石を含むチタン石が含まれていなかった. 本研究では離溶のコース石を含むチタン石の赤外吸収スペクトルを既存の片面を琢磨した岩石薄片 (研磨薄片)を用いて測定した (Fig. 2-6). 研磨薄片は，岩石スライス (厚さ 50 μm)，接着樹脂 (厚さ <5 μm)，スライドガラス (厚さ 1.2 mm)から構成されている (Fig. 2-6a). 岩石スライスの表面は酸化アルミニウム (10000 番)で琢磨した. 接着樹脂はエポキシ系接着剤 (Petropoxy 154, Burnham Petrographics LLC)を使用した. スライドガラスにはソーダ石灰ガラス (Toshinriko Co., Ltd.)を使用した. 既存の研磨薄片のスライドガラスと接着樹脂による赤外吸収スペクトル測定への影響を評価した. スライドガラスの赤外吸収は 3600 cm⁻¹以下の波数に現れ，2200~3600 cm⁻¹の範囲ではベースラインの上昇が認められる. 2200 cm⁻¹以下の波数では，スライドガラスの主成分であるケイ酸の Si-O 結合による吸収により，照射赤外光が透過しない. エポキシ系接着樹脂は 2875 と 2935 cm⁻¹の C-H 結合由来の最も強い吸収帯を持ち，次いで 3200~3700 cm⁻¹の波数範囲の H₂O 分子に由来する左右対称のなだらかな吸収帯を持つ. これらのスライドガラスと接着剤の OH 基と H₂O に由来する赤外吸収帯は鉱物中の OH 基と H₂O 分子に由来する赤外吸収帯 (3000~3800 cm⁻¹)と位置が重なるため，赤外吸収スペクトル測定への影響が大きい. 本研究では，スライドガラスと接着剤の影響を排除するため，分析した鉱物の周囲にある方解石から得られた赤外吸収スペクトルを参照スペクトルとして用いた. 方解石の赤外吸収スペクトルは，2700~4500 cm⁻¹の端数領域で吸収帯を持たないため，参照スペクトルとして最適である. 分析対象鉱物のスペクトルから参照スペクトルを差し引き，2700~4500 cm⁻¹の波数範囲でスライドガラスと接着剤の赤外吸収帯を除去した. スペクトルの S/N 比を向上させるために，分析対象鉱物と参照鉱物から得られるスペクトルは各々 1000 回の積算を行った. 研磨薄片を用いての分析では，OH 基と H₂O 分子の定性分析のみを行った.

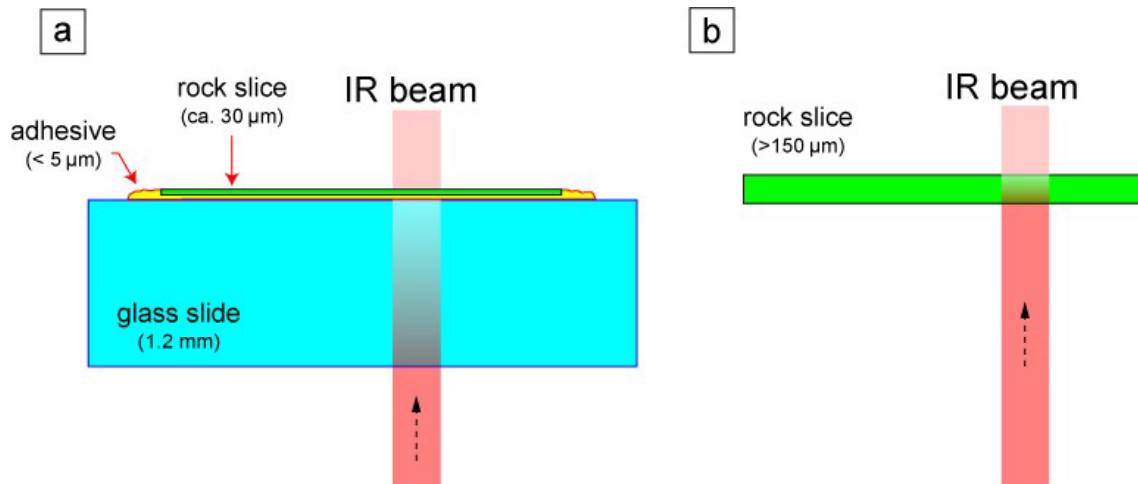


Fig. 2-6. 顕微赤外分光法の断面イメージ図. (a)研磨薄片を用いた分析と(b)両面研磨片を用いた分析. 試料, 樹脂, スライドガラスの厚さの比率は一致して示している.

ザクロ石と単斜輝石に含まれる OH 基と H₂O の量をランベルトベールの法則 (the Beer-Lambert law)を用いて計算した.

$$C = 18000 \times I / d / \varepsilon / \rho / \zeta$$

ここで, C: 含水量 (ppmw), I: 面積吸光強度, d: 試料の厚さ (cm), ε = 鉱物に含まれる水の赤外吸収係 (L/mol/cm²), ρ = 鉱物の密度 (g/cm³), ζ = 結晶方位係数である.

ザクロ石に対しては赤外吸収帯の面積吸光強度は 3000~3700 cm⁻¹ の範囲の積分吸光強度とした. 赤外吸収係数は Katayama *et al.* (2006)によって見積もられた 8770 L/mol/cm² を使用し, 密度にはパイラルスパイト系列ザクロ石の平均密度 3.68 g/cm³ (Deer *et al.*, 1992)を用いた.

本研究の単斜輝石に含まれる多数の細粒離溶相は母晶の単斜輝石とは異なる結晶方位を持つため, 偏光分析を行うことができない. 本研究では非偏光分析を行った. 得られた赤外吸収スペクトルに対して, ガウス-ローレンツ関数による曲線回帰を用いて, 重なり合った OH 基と H₂O による赤外吸収帯の分離を行った. 赤外吸収係数は, 単斜輝石に対しては Bell *et al.* (1995)によって求められた 38300 ± 1700 L/mol/cm², 離溶したフェンジャイトに対しては Beran (2002)によって求められた 30300 L/mol/cm² を用いた. また単斜輝石の密度は 3.22 g/cm³ (Deer *et al.*, 1992), 離溶したフェンジャイトの密度は 2.83 g/cm³ (計算値)を用いた. 結晶方位係数は 1/3 を単斜輝石と離溶したフェンジャイト両者に用いた.

ザクロ石中の OH 基と H₂O の定量分析の誤差を見積もった。赤外吸収係数はザクロ石で 5.8 % (Katayama *et al.*, 2006), 単斜輝石で 4.4 % (Bell *et al.*, 1995) の誤差が与えられており, また, 試料の厚さ, 曲線回帰, 試料の密度の誤差からガウスの誤差伝播 (the Gaussian error propagation) を用いて相対誤差を見積もった。その結果, 最も条件の良い分析 (水に富む, 厚い試料, ベースラインが平坦) の場合の相対誤差 (1 σ) は 8 %, 最も悪い条件 (水に乏しい, 薄い試料, ベースラインが平坦ではない) の場合の相対誤差は 14 % である。

研磨薄片は試料が薄いため空間分解能が高く, 二次元分析に適している。本研究では, 研磨薄片を用いて単斜輝石とチタン石の単一粒子内の OH 基の二次元分布を調べた。赤外照射領域範囲を 40 μm \times 40 μm に設定し, ステージの移動間隔を, 単斜輝石に対して 20 μm 間隔に設定し, 分析領域を重ね, 離溶以前の OH 基の分布を調べた。チタン石の場合は, 移動間隔を 40 μm 間隔に設定した。赤外吸収強度マッピングを目的とした波数領域は鉍物の OH 基の吸収帯に合わせ, 単斜輝石の分析には 3500~3700 cm^{-1} , チタン石の分析には 3400~3550 cm^{-1} を用いた。スペクトルの積算は各スポットに対して 1000 回行い, 波数分解能は 4 cm^{-1} に設定した。参照スペクトルは対象鉍物周囲の方解石から得られたスペクトルを用いた。

ザクロ石の赤外吸収スペクトルと OH 基と H₂O 分子の含有量

ザクロ石の赤外吸収スペクトルは, 3400 cm^{-1} と 3555 cm^{-1} 付近に二つの強い吸収帯を持ち, しばしば 3200, 3590, 3640 cm^{-1} に弱い吸収帯が現れる (Fig. 2-7)。3555 cm^{-1} 付近の強い吸収帯は, 3400 cm^{-1} の吸収帯よりも小さい半値幅をもつ (Table 2-4)。3555 cm^{-1} 付近の吸収帯はザクロ石の 4 配位サイトに固溶された OH 基に起因する赤外吸収帯である (Amthauer and Rossman, 1998; Sheng *et al.*, 2007)。類似の 3555 cm^{-1} 付近に位置する吸収帯はしばしばキンバーライトによってマントルからもたらされたザクロ石に認められる (e.g., Matsyuk *et al.*, 1998)。3400 cm^{-1} 付近の吸収帯は比較的大きい半値幅 (ca. 150 cm^{-1}) を持ち, 3200 cm^{-1} の弱い吸収帯を伴う。3400 cm^{-1} 付近の幅広い吸収帯は水素結合した OH 基, つまり, 液体の H₂O 分子の伸縮振動に起因する赤外吸収帯である。3200 cm^{-1} の弱い吸収帯は H₂O 分子の偏角振動の第一倍音に起因する (Libowitzky and Rossman, 1997)。

ザクロ石の構造中の OH 基と H₂O 分子の含有量は, それぞれ 360~1655 ppmw (ppm wt as H₂O) と 20~1203 ppmw である。OH 基と H₂O の含有量は粒子ごとに異なっている。OH 基と H₂O の含有量には正の相関が認められた (Fig. 2-7)。OH vs H₂O ダイアグラムでは, OH 基と H₂O のプロットは H₂O/OH=1 の直線の

下の領域に集中する (Fig. 2-7b). これはザクロ石中に H_2O よりも OH 基が多く含まれていることを示している. 本岩石中のザクロ石の OH 基含有量は H_2O 含有量よりも平均約 400 ppmw 多い傾向にある.

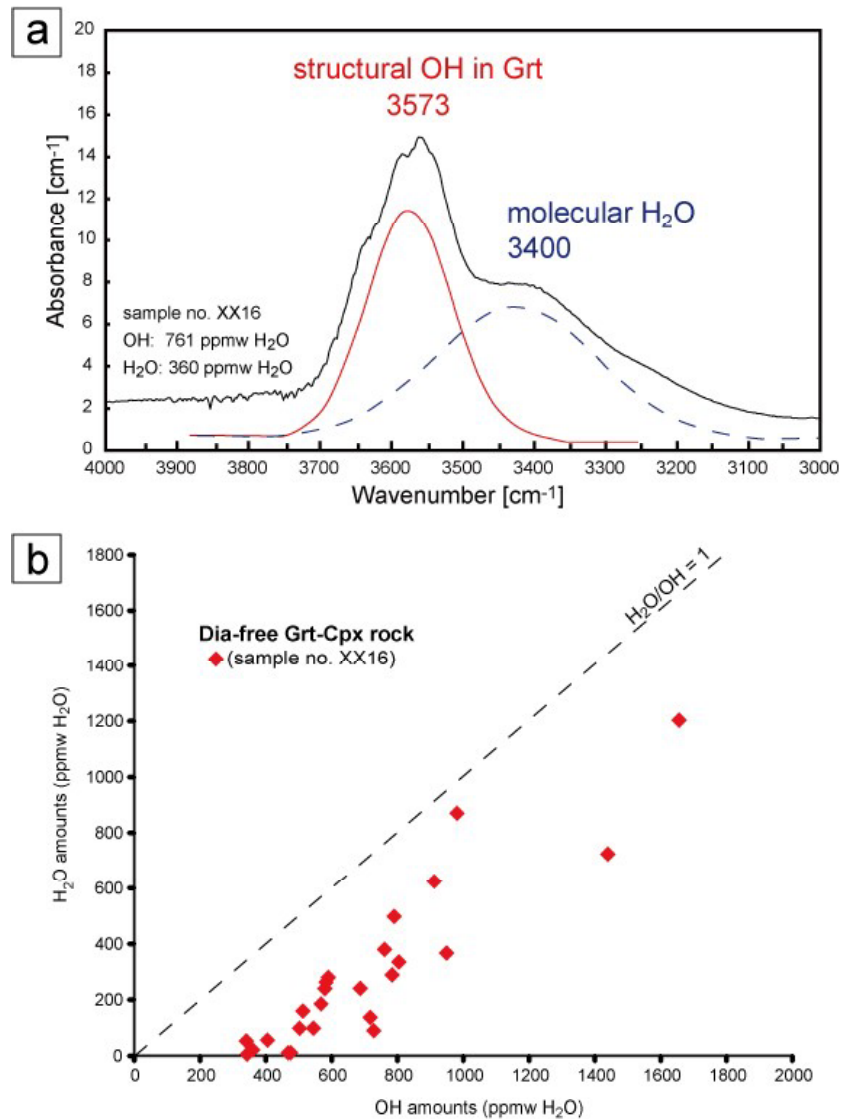


Fig. 2-7. (a) 両面研磨片を用いて測定したザクロ石の透過赤外吸収スペクトル. 色のついた実線または点線はガウス-ローレンツ関数による曲線回帰を用いたピークフィッティングで得られた赤外吸収帯を示す. (b) ザクロ石中の OH 基と H_2O 分子の含有量のプロット. ザクロ石の結晶構造に含まれる OH 基は H_2O 分子の含有量と正の相関を示す. ザクロ石中の OH 基と H_2O の含有量のプロットは $\text{H}_2\text{O}/\text{OH} = 1$ の直線の下に H_2O よりも OH 基に富む領域に分布する.

Table 2-4. ザクロ石の赤外吸収スペクトルの OH 基と H₂O に起因する吸収帯の位置, 半値幅, 面積強度. 含水量は OH 基と H₂O 分子の面積強度から算出した. 合計含水量は OH 基と H₂O 分子の合計を示す.

sample No.	grain No.	spot No.	assignment	band position [cm ⁻¹]	intensity [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	area intensity [cm ⁻¹]	water content [ppm wt. H ₂ O]	total water [ppm wt. H ₂ O]
XX16	1	1	OH	3565	12.90	116	1595.1	912	1537
			H ₂ O	3387	6.44	159	1092.7	625	
	3	1	OH	3573	11.07	113	1330.9	761	1141
			H ₂ O	3400	4.28	146	664.3	380	
	4	1	OH	3571	8.42	111	993.4	568	753
			H ₂ O	3394	2.15	141	323.5	185	
	7	1	OH	3570	13.60	119	1716.7	981	1852
			H ₂ O	3394	7.64	187	1522.5	870	

単斜輝石中の赤外吸収スペクトルと OH 基と H₂O 分子の含有量

Type B 単斜輝石のコア部 (離溶のフェンジャイトを含む)の赤外吸収スペクトルは 3425 cm⁻¹ と 3615 cm⁻¹ 付近の明瞭な赤外吸収帯と弱い 3200 cm⁻¹ の赤外吸収帯を示す (Fig. 2-8a). 3615 cm⁻¹ 付近の明瞭な吸収帯はフェンジャイト中の OH 基に帰属する (Sakamaki and Ogasawara, 2014). 3200 cm⁻¹ と 3425 cm⁻¹ の吸収帯は H₂O 分子の偏角振動の第一倍音と流体包有物中の H₂O 分子の伸縮振動に起因する赤外吸収帯である (Libowitzky and Rossman, 1997). 母晶の単斜輝石の構造中に固溶された OH 基に帰属する赤外吸収帯は認められない. これは, 超高压下で母晶のザクロ石に含まれていた OH 基が, フェンジャイトの離溶が生じる際に全て失われたことを示している.

Type C 単斜輝石 (カリ長石の離溶を含む)の赤外吸収スペクトルは 3200, 3425, 3560, 3645 cm⁻¹ 付近の 4 つの吸収帯を示す (Fig. 2-8). 3560 と 3645 cm⁻¹ 付近の 2 つの吸収帯は母晶の単斜輝石の M2-site に固溶された OH 基と Si-site に固溶された OH 基の伸縮振動に帰属する (e.g., Gatzemeier and Wright, 2006; Kikuchi and Ogasawara, 2006). 母晶の単斜輝石中に含まれる OH 基に起因するこれらの吸収帯は, カリ長石の離溶後も母晶の単斜輝石中に OH 基が残存していることを示している.

高い空間分解能を得られる研磨薄片を用いて, type A 単斜輝石 (累帯分布する離溶組織を持つ粒子)中の OH 基の分布調べた. 母晶の単斜輝石と離溶したフェンジャイトの OH 基に帰属する赤外吸収帯の面積強度 (波数範囲: 3000 ~ 3750 cm⁻¹)から OH 基の分布を見積もった結果, OH 基はフェンジャイトの離溶を含むコア部に濃集し, カリ長石の離溶を含むマントルにかけて減少し, リム

部では全く検出されなかった (Fig. 2-9). OH 基の分布は, 離溶相, 特にフェンジャイトの分布と調和的である (Fig. 2-9). これは, 超高压条件下で単斜輝石中に含まれていた OH 基の含有量に依存して, K を含んだ離溶相が変化したことを示唆している.

Type C 単斜輝石の母晶に含まれる OH 基と H₂O 分子の含有量を見積もった結果, 各々 613~1199 ppmw と 441~1929 ppmw であった. 母晶の単斜輝石中の OH 基と流体包有物中の H₂O の量に明瞭な相関は認められなかった. また Type B 単斜輝石中の離溶したフェンジャイトの OH 基と H₂O 分子の含有量はそれぞれ 525~1111 ppmw と 2111~3479 ppmw であった.

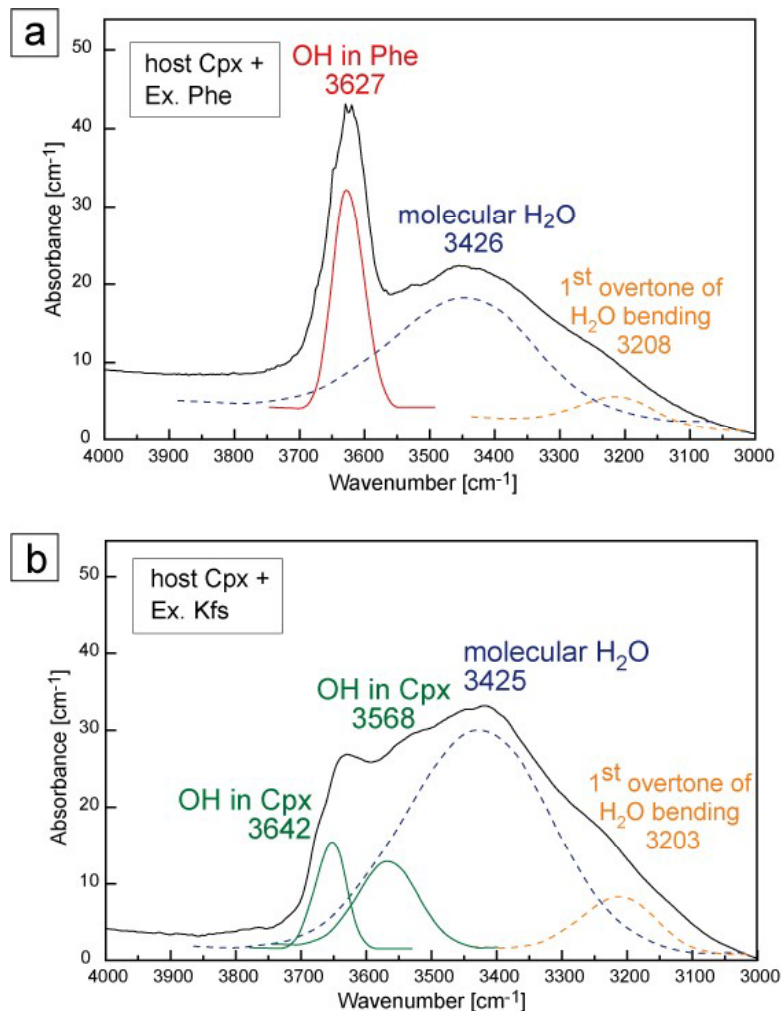


Fig. 2-8. 両面研磨片を用いて測定した離溶相を含む単斜輝石のラマンスペクトル. (a)type B 単斜輝石 (フェンジャイトの離溶ラメラを含む), (b)type C 単斜輝石 (カリ長石の離溶ラメラを含む). 色のついた実線または点線はガウス-ローレンツ関数による曲線回帰を用いたピークフィッティングで得られた赤外吸収帯を示す.

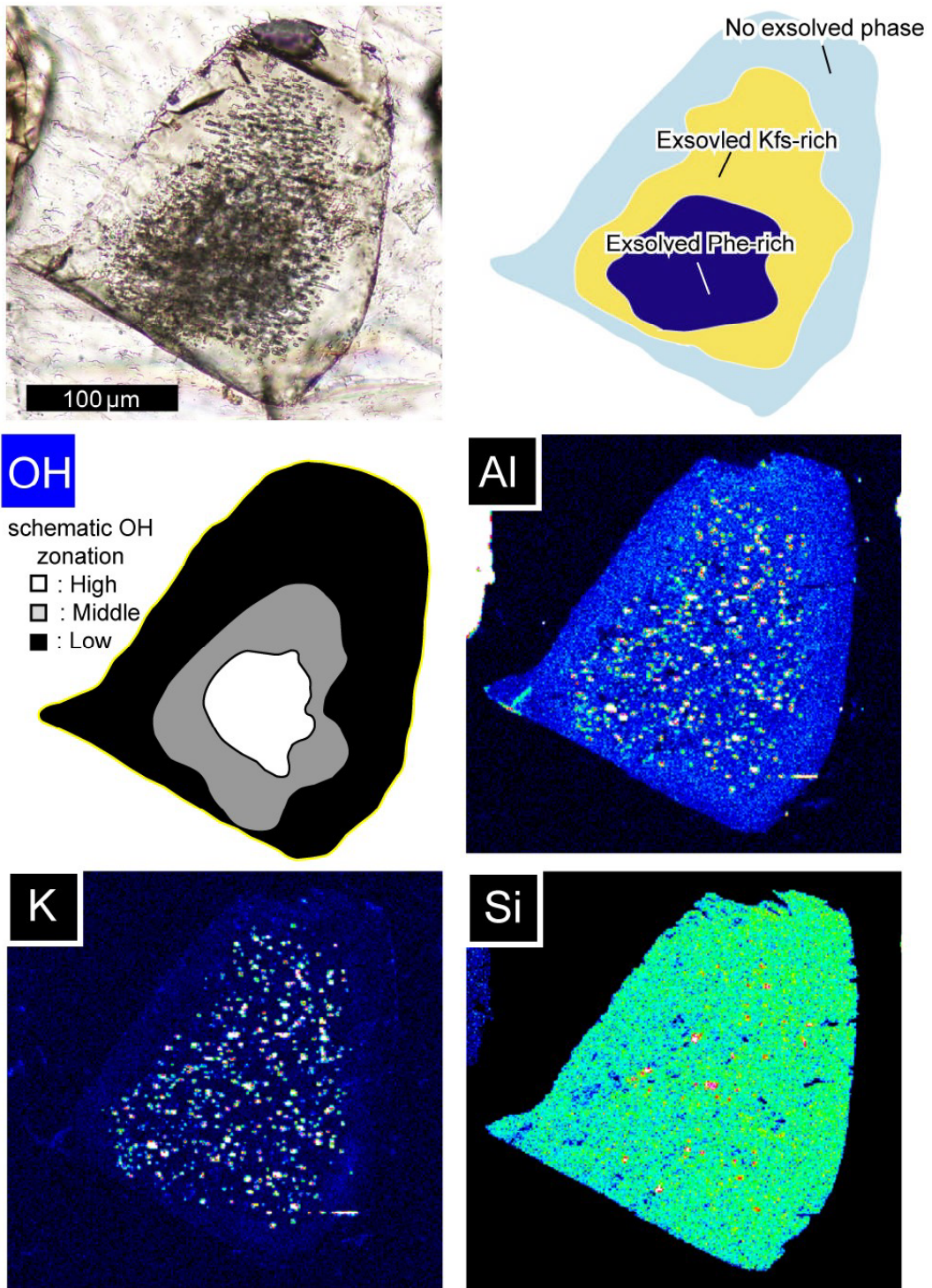


Fig. 2-9. Type A 単斜輝石 (粒子番号: A-1)の顕微鏡写真, 離溶相の累帯分布, OH基の分布, Si-K α , Al-K α , K-K α のX線強度マップ. OH基の分布は研磨薄片を用いて調べた.

離溶コース石を含むチタン石中の OH 基

既存の研磨薄片を用いて測定した離溶コース石を含むチタン石のコア部の赤外吸収スペクトルは 3485 cm^{-1} に極めて強い吸収帯を示す (Fig 2-10). この吸収帯は母晶のチタン石中に固溶された OH 基に帰属する (Hammer *et al.*, 1996). コース石中に固溶した OH 基に帰属する赤外吸収帯 ($3299, 3459, 3523, 3573, 3606\text{ cm}^{-1}$; Mosenfelder, 2000)や他の含水相による吸収帯は認められなかった. また, 流体包有物に含まれる H_2O に起因する吸収帯は検出されなかった. リム部の赤外吸収スペクトルは 3485 cm^{-1} に極めて強い吸収帯を示し, コア部のものと酷似している.

チタン石中では OH 基の量の分布は, Al と F の分布と相関が認められる (Fig. 2-11). OH 基の赤外吸収帯の強度から見積もった母晶のチタン石に含まれる OH 基の相対含有量は, コース石の離溶を含まないリム部の方よりもコース石の離溶を含むコア部の方が少なく, リム部の約 80% である.

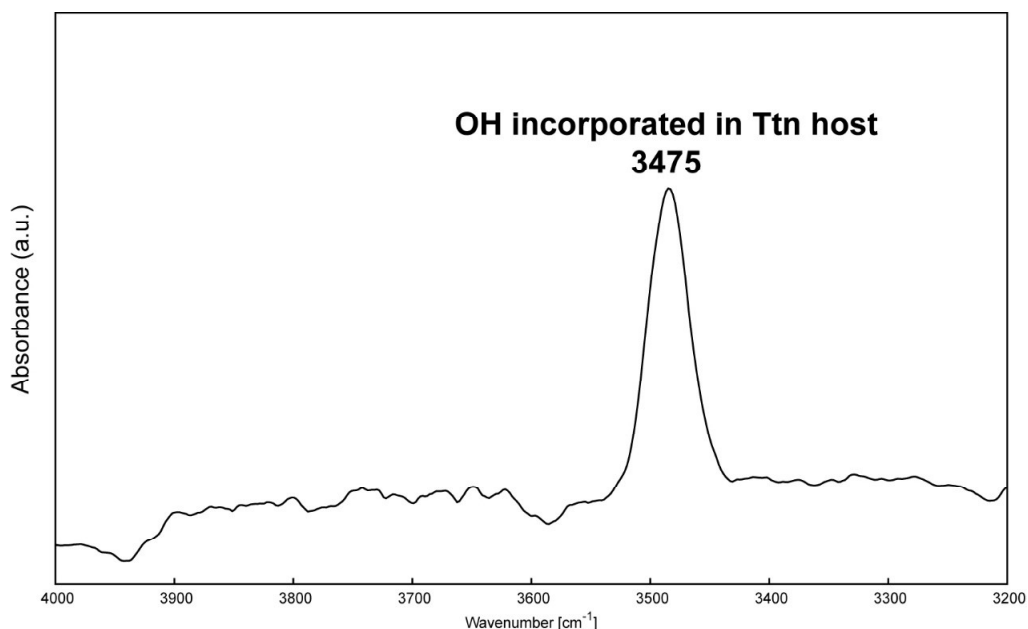


Fig. 2-10. 研磨薄片を用いて測定したコース石の離溶を含むチタン石のコア部の赤外吸収スペクトル. 離溶コース石中に固溶された OH 基と流体包有物に含まれる H_2O 分子に起因する赤外吸収帯は認められなかった.

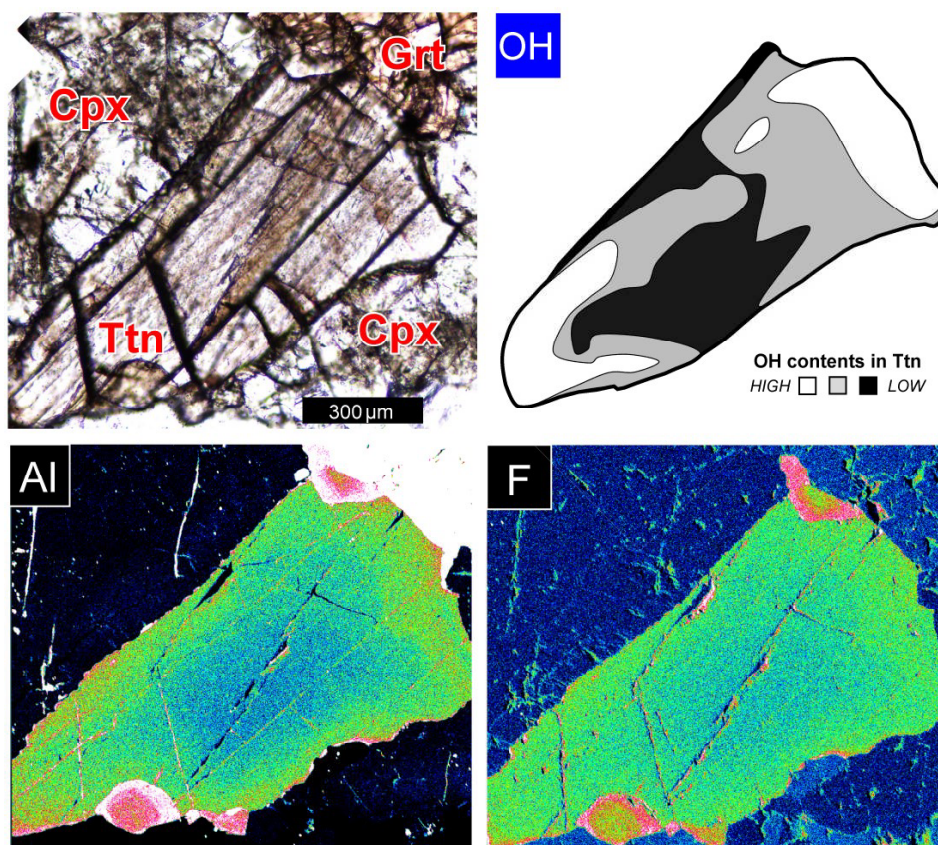


Fig. 2-11. コース石の離溶を含むチタン石の顕微鏡写真，OH 基の分布，Si-K α ，Al-K α ，K-K α の X 線強度マップ．離溶コース石は OH 基，Al，F の乏しいコア部に含まれる．

2-5 全岩組成

全岩組成は，構成鉱物の面積分率とそれらの平均化学組成から計算した (Table 2-5)．含有量が 5 vol%以下の副成分鉱物 (石英，カリ長石，チタン石)は除外した．構成鉱物の面積分率は，試料 (XX16)の代表的な領域の次の面積分率，ザクロ石 (29.2 area%)，単斜輝石 (45.0 area%)，方解石 (25.7 area%)を用いた．全岩含水量は，ザクロ石と単斜輝石に含まれる OH 基と H₂O 分子の含有量の合計とザクロ石と単斜輝石の占める面積分率をもとに算出した．OH 基と H₂O 分子の含有量の合計はザクロ石中で平均 989 ppmw，単斜輝石中で平均 3067 ppmw である．本岩石の全岩組成は，SiO₂ と CaO で 2/3 が占められている．これらの成分に次いで CO₂，FeO，Al₂O₃，MgO を含む．相当量の CO₂ は基質に含まれる方解石に対応する．本岩石中の単斜輝石中は相当量の K₂O (最大 1.16 wt%)を含んでいるにもかかわらず，全岩組成における K₂O 含有量は 0.39 wt%と微量であ

る.

Table 2-5. ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩の全岩組成. CO₂量は方解石の化学量論から計算した.

sample No.	XX16
SiO ₂	34.08
TiO ₂	0.26
Al ₂ O ₃	6.26
Cr ₂ O ₃	0.07
FeO*	9.07
CaO	33.05
MnO	0.44
MgO	5.03
Na ₂ O	0.04
K ₂ O	0.39
CO ₂	11.31
H ₂ O [x10 ⁴]	1714

* total Fe as FeO

2-6 原岩の推定

本研究では、ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩の CaO, SiO₂ に富む全岩組成を説明するために、ケイ酸塩/ケイ酸—炭酸塩鉱物から成る単純な原岩モデルを示した. CaO の起源は原岩に含まれていた方解石やドロマイトなどの Ca を含む炭酸塩鉱物である. SiO₂ の起源は原岩に含まれていた石英と推定した. 少量含まれる Al₂O₃ の起源は堆積物などに含まれるカオリナイトなどの粘土鉱物と仮定した. MgO の起源も同様に原岩に含まれていたドロマイトである. Ogasawara (2014)は, CaO-MgO-SiO₂-TiO₂(-CO₂)系では, アラゴナイト+ディオプサイド+ルチルの組み合わせが高压, 超高压条件下において, 広い P-T-X 条件で安定であることを示した. このアラゴナイト+ディオプサイド+ルチルの組み合わせにより, CaO-MgO-SiO₂-TiO₂(-CO₂) 系の組成空間は, チタン石を含む四面体 (ドロマイトを含まない)とドロマイトを含む四面体 (チタン石を含まない)に二分される. 高压, 超高压変成岩に, このアラゴナイト+ディオプサイド+ルチルの組み合わせが適応できない例は, 中国大別山超高压変成岩から見つかったドロマイト—コース石の組み合わせ以外には報告がない. 大別山産ドロマイト—コース石の組み合わせは, コース石の安定な条件下においてもドロ

マイトとコース石が反応し、ディオプサイドが生成しなかった証拠である (Schertl and Okay, 1994; Zhang and Liou, 1996). このドロマイト—コース石の組み合わせは極めて稀な例であり、一般的に高压、超高压変成岩中では、ドロマイトと SiO_2 の組み合わせは、ディオプサイドへと変化する. 本岩石中の Al_2O_3 を $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CO}_2$ 系における熱力学的な追加成分と仮定すると、ザクロ石は Al_2O_3 に対応するその系における追加相と見做し、除外して鉱物組み合わせを議論することができる. 本研究のダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩中のチタン石の存在は、本岩石の全岩組成がチタン石を含む組成四面体、アラゴナイト+ディオプサイド+コース石+チタン石内に存在していたことを示す. この四面体は、原岩でドロマイト量が石英 (SiO_2)量よりも少なかったことを示唆している. また、ザクロ石の化学組成も原岩中のドロマイト含有量の指標である. ザクロ石は $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CO}_2$ 系でパイロプ—グロシュラー系列の化学組成固溶体を持つが、本岩石中でザクロ石と共存する他の鉱物 (ディオプサイドや方解石)は $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CO}_2$ 系では化学組成固溶体をもたない. そのため、本岩石中では全岩の MgO/CaO の含有量比が他の鉱物によってバッファーされないため、ザクロ石の化学組成に強く反映された. 本岩石中のザクロ石中の低いパイロプ成分 (Prp_{6-8})は、原岩の低い MgO 含有量を示している. MgO の起源はドロマイトであり、原岩の MgO 含有量は低いドロマイト量を反映している.

全岩の CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 の含有量と、純粋方解石中の CaO 56 wt%, ドロマイト中の CaO 30 wt%と MgO 22 wt%, 石英中の SiO_2 100 wt%, カオリナイト中の Al_2O_3 40 wt%, SiO_2 47 wt%を基に、原岩の鉱物組成を推定した. その結果、原岩の鉱物組成は (カオリナイト換算で)14 mol%の粘土鉱物を含む $\text{Cal}_{42}\text{Dol}_{20}\text{Qz}_{24}$ (in mol%)である. 本モデルに基づくと、原岩は Al_2O_3 を含むケイ質石灰岩と推定された. この原岩の鉱物組成を用いると、現在の CaO と SiO_2 に富む全岩組成とチタン石を含む鉱物組み合わせの説明が可能である.

2-7 OH 基を含むザクロ石と単斜輝石の生成条件

本岩石中のザクロ石と単斜輝石中に含まれる OH 基は、これらの鉱物の H_2O に富む流体環境での生成を示している. 本岩石中のザクロ石はグロシュラーである. グロシュラーは低压条件でも hidroグロシュラーとして OH 基を含むことが出来るザクロ石である. Pistorius and Kennedy (1960)は hidroグロシュラーの安定領域を $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系で調べ、 hidroグロシュラーは (圧力 0.5~2.7 GPa)で分解することを示した. この結果に従うと、 hidroグロシ

ユラーは Kokchetav 超高压変成帯の最高変成温度 (>1000 °C; Ogasawara *et al.*, 2000, 2002; 1000~1100 °C; Mikhno and Korsakov, 2013)では不安定である。本研究のザクロ石は、ハイドログロシユラー成分を含んでいない。本ザクロ石中の OH 基含有量を低温—低圧条件で生成したハイドログロシユラーで説明することはできない。ハイドログロシユラーとは異なる、OH 基を含んだザクロ石は超高压実験、超高压変成岩、地球深部岩石から報告されている。Withers *et al.* (1998)は、3 GPa (1000 °C)の条件下で 328 ppmw の OH 基、8 GPa (1000 °C)で 650 ppmw の OH 基を含むグロシユラーを合成した。彼らの実験結果に従うと、グロシユラー中の OH 基固溶度は圧力の上昇に伴って増加することを示した。Xia *et al.* (2005)は大別山超高压変成帯産のエクロジャイトから 92~1735 ppmw の OH 基を含むザクロ石を報告した。Matsyuk *et al.* (1998)はキンバーライトに捕獲されたマントル起源パイロープ中から 2~163 ppmw の OH 基を報告した。これらのザクロ石の OH 基は、超高压条件に起因してザクロ石の結晶構造中に固溶されたものである。本研究の 1500 ppmw の OH 基を含むグロシユラーはこれまでに超高压実験では合成されていない。本研究のザクロ石の生成条件を推定するには、より広い P-T-X 条件での網羅的な実験が必要であろう。Withers *et al.* (1998)のグロシユラーの OH 基固溶度の実験では、500 ppmw 以上の OH 基を含むグロシユラーは、超高压条件でしか合成されていない。彼らの実験結果に基づくと、本研究のザクロ石の生成条件は少なくとも超高压条件であると結論づけられる。

本研究の単斜輝石はディオプサイド成分に富む (Di_{64-70})。ディオプサイド中の OH 基固溶度は Locke *et al.* (2000)によって調べられており、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O}_3\text{-D}_2\text{O}$ 系で単斜輝石中の OH 基含有量は 80~120 ppmw (5 GPa, 1150 °C) から 1400~1600 ppmw (7.5 GPa, 1200 °C)へ増加することを示した。ディオプサイド中の OH 基固溶度は少なくとも 7.5 GPa までは圧力に対して増加する。本岩石中の単斜輝石の OH 基は最大で 1111 ppmw に達する。この含有量は Locke *et al.* (2000)が 5 GPa で合成した単斜輝石よりも高い。Locke *et al.* (2000)によって示されたディオプサイドの OH 基固溶度の圧力依存性に基づくと、本岩石中の単斜輝石が 5 GPa 以上の超高压条件で生成したと結論づけられる。

2-8 ザクロ石と単斜輝石中に含まれる H₂O 分子の起源

本研究で用いたザクロ石と単斜輝石から H₂O 分子が検出された。H₂O 分子は、ザクロ石と単斜輝石の割れ目を伴わず、顕微鏡下で流体包有物が確認されない領域から検出された。近年の透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron

Microscope; TEM)を用いた研究は、超高压変成岩からナノメートルサイズの流体包有物を発見した。例えば、中国の大別山産の超高压ヒスイ輝石—石英岩中のヒスイ輝石と石英 (Meng *et al.*, 2009)やエクロジャイト中のザクロ石とオンファス輝石中 (Wu *et al.*, 2008)などから見つかった。これらのナノメートルサイズの流体包有物は割れ目を伴わない領域に含まれ、顕微鏡下では確認することはできない。本研究で認められたザクロ石と単斜輝石中の H_2O 分子は、これまでに TEM で観察されたナノメートルサイズの流体包有物と類似のサブミクロンオーダーの流体包有物としてザクロ石と単斜輝石に含まれていると結論づけた。

本研究のザクロ石中のサブミクロンオーダーの流体包有物の含有量は、構造中の OH 基の含有量と相関をもつ (Fig. 2-7)。同様の相関は、大別山産エクロジャイト中のザクロ石からも報告されている (Sheng *et al.*, 2007)。この相関は、ザクロ石中のサブミクロンオーダーの流体包有物が、構造中の OH 基と同じ水の起源を持つことを示している。サブミクロンオーダーの流体包有物は OH 基とともに同じタイミングでザクロ石中へと固溶された。ザクロ石に含まれる相当量の OH 基から推定すると、このサブミクロンオーダーの流体包有物は超高压条件下でザクロ石の成長時に取り込まれたものである。同岩石中でザクロ石とザクロ石と共生する単斜輝石中のサブミクロンオーダーの流体包有物もまたザクロ石中のものと同じ水の起源をもつと考えるのが妥当であろう。単斜輝石の生成条件は、相当量の OH 基と K_2O 含有量から、超高压条件である。単斜輝石中の H_2O 分子は超高压条件下で単斜輝石生成時にサブミクロンオーダーの流体包有物として取り込まれたものである。本研究で発見したザクロ石と単斜輝石中に含まれるサブミクロンオーダーの流体包有物は、本岩石生成時の H_2O に富む流体の直接的な証拠である。

2-9 H_2O に富む環境下での Si 過剰チタン石の生成

離溶コース石を含むチタン石から母晶のチタン石中に固溶された OH 基が見つかった。コース石は減圧過程において H_2O に富む環境下では極めて速やかに低圧の石英に転移することが分かっている (e.g. Mosenfelder *et al.*, 2005)。本研究のチタン石中では、ほとんどの離溶コース石が減圧過程を経ても石英へと転移せずに残存している。この OH 基を含むチタン石中での離溶したコース石の存在は、減圧過程を経ても母晶のチタン石が脱水しなかったことを示している。また、外部からの H_2O が供給されなかったことを示している。したがって、離溶しコース石を含むチタン石の母晶から検出された OH 基は、超高压下での離

溶前の Si 過剰チタン石中に含まれていた OH 基である。この Si 過剰チタン石中の OH 基は、Si 過剰チタン石中が H₂O に富む環境下で生成したことを示している。Ogasawara *et al.* (2002)は、同地域産の方解石マーブル中の離溶コース石を含むチタン石の生成条件を過剰 Si 量から見積もり、6 GPa 以上と結論づけた。本試料のチタン石からは過剰 Si 量を見積もることはできなかったが、本岩石中 Si 過剰チタン石と方解石マーブル中のもののコース石の離溶組織は極めて酷似しており、両岩石の同一の地域での産出をふまえると、同程度の圧力条件で生成したと考えられる。本岩石中の Si 過剰チタン石は方解石マーブル中のものと同じ 6 GPa 以上の圧力条件で生成したと考えられる。この生成条件に基づくと、本岩石中の Si 過剰チタン石は、深さ 200 km 以深での H₂O に富む環境で生成したと結論づけられる。

2-10 ザクロ石-単斜輝石岩中の不均質な流体環境

1つの両面研磨片 (1 cm x 1 cm)中でのザクロ石と単斜輝石中の OH 基と H₂O 分子の含有量の分布を Fig. 2-12 に示した。ザクロ石の OH 基と H₂O 分子の含有量の合計は 380~2368 ppmw まで変化する。単斜輝石の OH 基と H₂O 分子の含有量の合計は 1657~8461 ppmw まで多様性を持つ。本試料中の分析したザクロ石と単斜輝石の全てから OH 基または H₂O 分子が検出され、OH 基または H₂O 分子が検出されない領域や粒子は認められなかった。これは、本岩石が H₂O に富む流体を介して形成したことを示している。本試料中のザクロ石と単斜輝石中の OH 基と H₂O 分子の含有量は粒子ごとに異なっている。本試料中でザクロ石と単斜輝石は同ステージで成長しており、これらの粒子ごとの OH 基と H₂O 分子の含有量の違いは、生成時の P-T 条件の違いでは説明することはできない。この粒子ごとの OH 基と H₂O 分子の含有量の違いは、流体環境 (H₂O 活動度や流体量など)の不均質を示している。

本岩石中の単斜輝石のラメラと OH 基の分布から流体環境の不均質が認められた。Type A 単斜輝石中では、コアからマントルにかけて OH 基含有量の減少する (Fig. 2-9)。この粒子のコア部とマントル部で K₂O 含有量の有意な違いは認められなかった。type A 単斜輝石中の OH 基含有量の不均質は、圧力条件の変化では説明できない。この不均質は、単斜輝石の成長過程において H₂O 活動度が時間とともに低下したことを示している。OH に富む type B 単斜輝石と OH 基を含まない type C 単斜輝石が一つの薄片中での共存が認められた。これらの単斜輝石の K₂O 含有量の有意な違いは認められなかった。この type B 単斜輝石と type C 単斜輝石の共存は本岩石中の流体環境が mm オーダーで不均質であ

ったことを示している。これらの証拠から、ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩は、超高压条件下での H₂O に富む流体を介して形成し、その流体環境は空間的 (mm から cm オーダー)にも時間的 (つまり、多段階)にも不均質であったと結論づけられる。

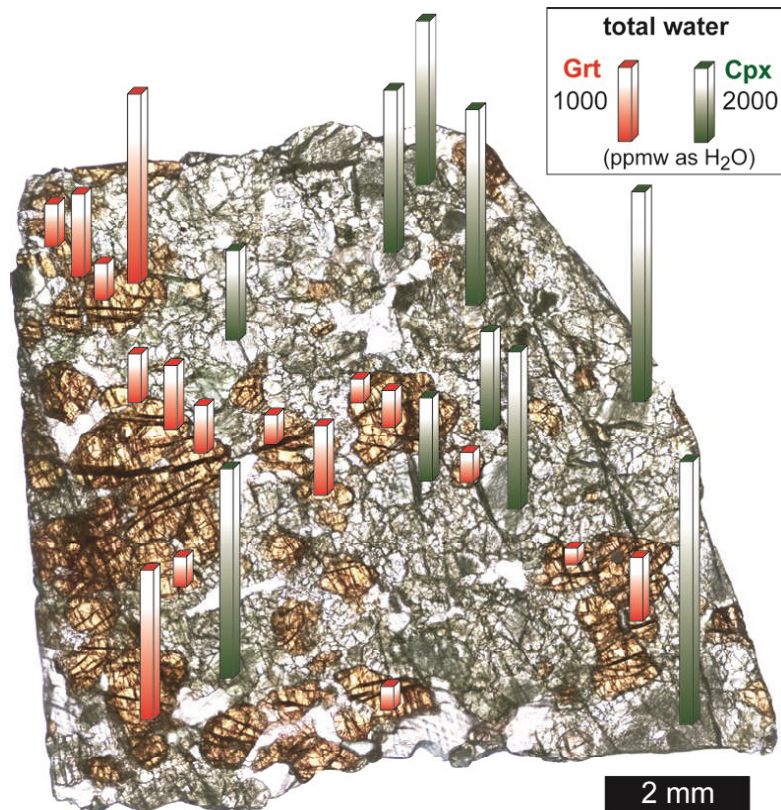


Fig. 2-12. ザクロ石と単斜輝石中の OH 基と H₂O の合計値から求められた岩石試料 (試料番号: XX16)中での水の分布。

2-11 ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩の成因

Kokchetav 超高压変成帯産ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩の発見から、その成因について超高压起源か地殻起源かが問題となってきた。ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩中からの Si 過剰チタン石の発見により、本岩石が超高压条件を経たことが明らかになった。この岩石の成因として次のような様々は成因モデルが考えられた。(1)超高压岩体が地殻深度にまで上昇した後に生成した“スカルン”説、(2)地殻深度で形成した“スカルン”

が大陸衝突によってマントル深部へと沈み込み，他の超高压変成岩と共に再び地表へと戻ってきた説，(3) 超高压条件下で沈み込んだ大陸地殻物質中で生成した“スカルン”説。

本岩石中の単斜輝石は超高压条件の証拠として K を含む離溶相を含んでいる。離溶以前の単斜輝石の K_2O 含有量は約 1 wt% である。この K_2O 含有量は，他の Kokchetav 超高压変成岩中の単斜輝石のものと有意な差はない。本岩石中の単斜輝石中の K の分布は，コア部とマントル部に濃集しており，リム部には認められない。本岩石中で K を含まない中心部を持つ単斜輝石は認められなかった。この単斜輝石中の K の分布は，超高压条件下で単斜輝石が生成し始めたことを示す。また，本研究ではザクロ石，単斜輝石，Si 過剰チタン石中の OH 基と H_2O 分子の存在を示した。これらの鉱物中の OH 基と H_2O 分子は，後退変成ステージでの流体の浸透では説明できず，本岩石が超高压条件下で H_2O に富む流体を介して生成した証拠である。以上より，本岩石の生成モデルとして(1) 超高压岩体が地殻深度にまで上昇した後に生成した“スカルン”説と(2)地殻深度で形成した“スカルン”が大陸衝突によってマントル深部へと沈み込み，他の超高压変成岩と共に再び地表へと戻ってきた説は否定された。本研究で用いたダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩は(3) 超高压条件下で沈み込んだ大陸地殻物質中で H_2O に富む流体を介して生成した“スカルン”である。

第3章

カザフスタン共和国 Kokchetav 変成帯に産する ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩の岩石成因論 —H₂O に富む流体環境下での変成ダイヤモンドの生成—

3-1 Kumdy-Kol 産ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩

ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩は、Kokchetav 変成帯 Kumdy-Kol 地域でダイヤモンドを含む地層を鉱山開発する計画があった際に掘削されてきたズリの中から採取された (Schertl *et al.*, 2004) . 採取位置は第 2 章で扱ったダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩と同じである (Fig. 2-1). ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩は片麻岩類中でレンズやブロック状の岩体として産する (Sobolev and Shatsky, 1990; Shatsky *et al.*, 1995). 本岩石は、Sobolev and Shatsky (1990)によって世界で初めて報告されたダイヤモンドを含む超高压変成岩の一つである. 1990 年の報告以来、ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩は、Kokchetav 超高压変成岩類の代表的な岩型と考えられ、多数の先行研究によって記載されてきた (e.g., Sobolev and Shatsky, 1990; De Corte *et al.*, 1998; Hwang *et al.*, 2004, 2013; Schertl *et al.*, 2004; Shatsky *et al.*, 2005; Mikhno and Korsakov, 2013). 本研究で用いた試料は H.-P. Schertl 博士 (Ruhr-Universität, Bochum)から提供を受けた. 実験手法は、第 2 章で示した手法および条件で行った.

3-2 試料記載

ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩 (試料番号: 24997, 25018)はザクロ石と単斜輝石の互層からなっており、少量のルチル、方解石、ダイヤモンドを含む (Fig. 3-1). ドロマイトやチタン石は認められない. ダイヤモンドはザクロ石層、単斜輝石層、そして、それらの境界に包有物や粒間相として産する. しばしば、二次的なグラファイトに覆われている. ダイヤモンド結晶は形態から 3 タイプに分けられる. 黄色を呈する自形立方体結晶 (平均 100 μm), グラファイトに覆われたボール型結晶 (平均 100 μm), そして、細粒で滑らかな表面を持った丸みを帯びた結晶 (10 μm ; Takabe *et al.*, 2014) (Fig. 3-2). 前者 2 つの結晶は、Kokchetav 超高压変成岩中のダイヤモンドの平均の大きさ (10~20 μm)よりも粗大である (Ishida *et al.*, 2003; Schertl *et al.*, 2004; Schertl and Sobolev, 2013;

Yoshioka and Ogasawara, 2005). またこのダイヤモンドの形態は同地域に産するドロマイトマーブル中の二段階成長したマイクロダイヤモンドとも異なっている (Ishida *et al.*, 2003; Ogasawara, 2005; Imamura *et al.*, 2013).

ザクロ石は、ルチルやダイヤモンドを包有物として含む (Figs. 3-2, 3-3). 顕微鏡下では離溶組織は認められない. ザクロ石は Grs₃₅₋₃₉, Prp₂₈₋₃₄, Alm₃₀₋₃₃ (mol%)の化学組成を持つ(Fig. 2-3; Table 3-1). 粒子内での明瞭な化学組成の不均質は認められない.

単斜輝石は粒子全体にカリ長石と石英の離溶ラメラを含む. これらの離溶鉱物はラマン分光計を用いて同定した. 化学組成は Di₈₅₋₈₇Hd₁₃₋₁₅ (mol%)である (Fig. 2-3; Table 3-1). 粒子中での明瞭な化学組成の不均質は認められない. 離溶以前のカリウム含有量を 100 μm x 100 μm の範囲から見積もったところ, 0.60 ~ 1.04 wt% K₂O であった. レーザーラマン分光分析から, 離溶相の細粒の kokchetavite の包有物(<10 μm)が稀に認められる. Kokchetavite の包有物は 391 cm⁻¹ のラマンピークを示した. ザクロ石と単斜輝石の化学組成は Sobolev and Shatsky (1990)と Shatsky *et al.* (2005)に記載されたザクロ石—輝石岩のもの一致する(Fig. 2-3). ザクロ石層と単斜輝石層の境界は入り組んでおり, 両者はステージで生成したと判断した.

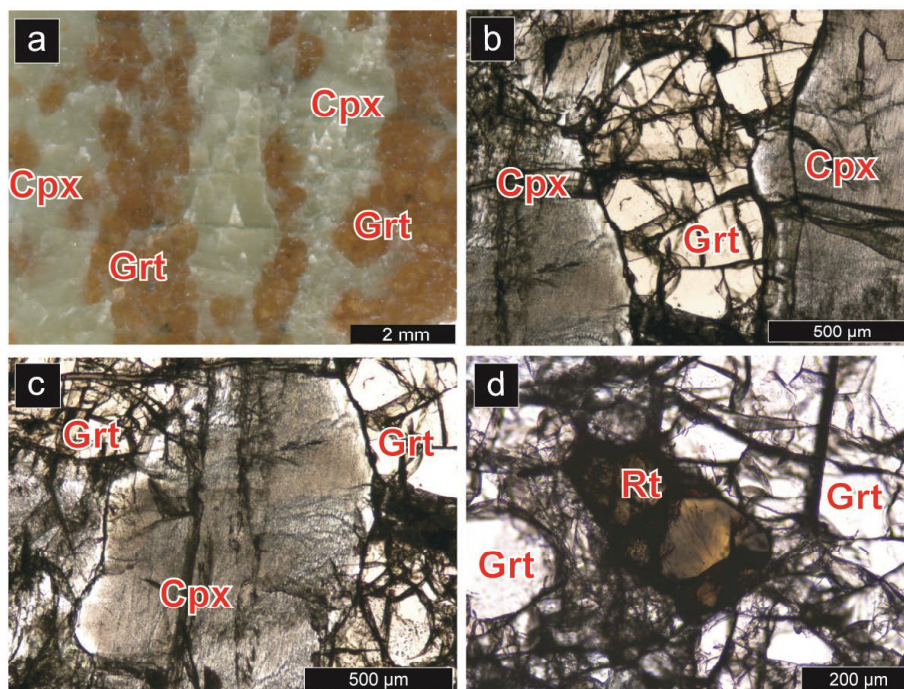


Fig. 3-1. ダイヤモンドを含むザクロ石単斜輝石岩 (試料番号: 25018)の試料写真 (a), ザクロ石, 単斜輝石, ルチルの顕微鏡写真 (単ボロー) (b, c, d).

ルチルはザクロ石や単斜輝石粒子の間の半自形の粒間相 (<1 mm)として産する (Fig. 3-1). ルチルの粒子中に, 黒色のラメラ (長辺 <20 μm)が認められる. EPMA-WDS によるラメラを含むルチルの元素マッピングの結果, Si と Ca がラメラから検出された. レーザーラマン分光計を用いて, この黒色ラメラの分析を行ったところ, 母晶のルチル以外のラマンピークは検出されなかった.

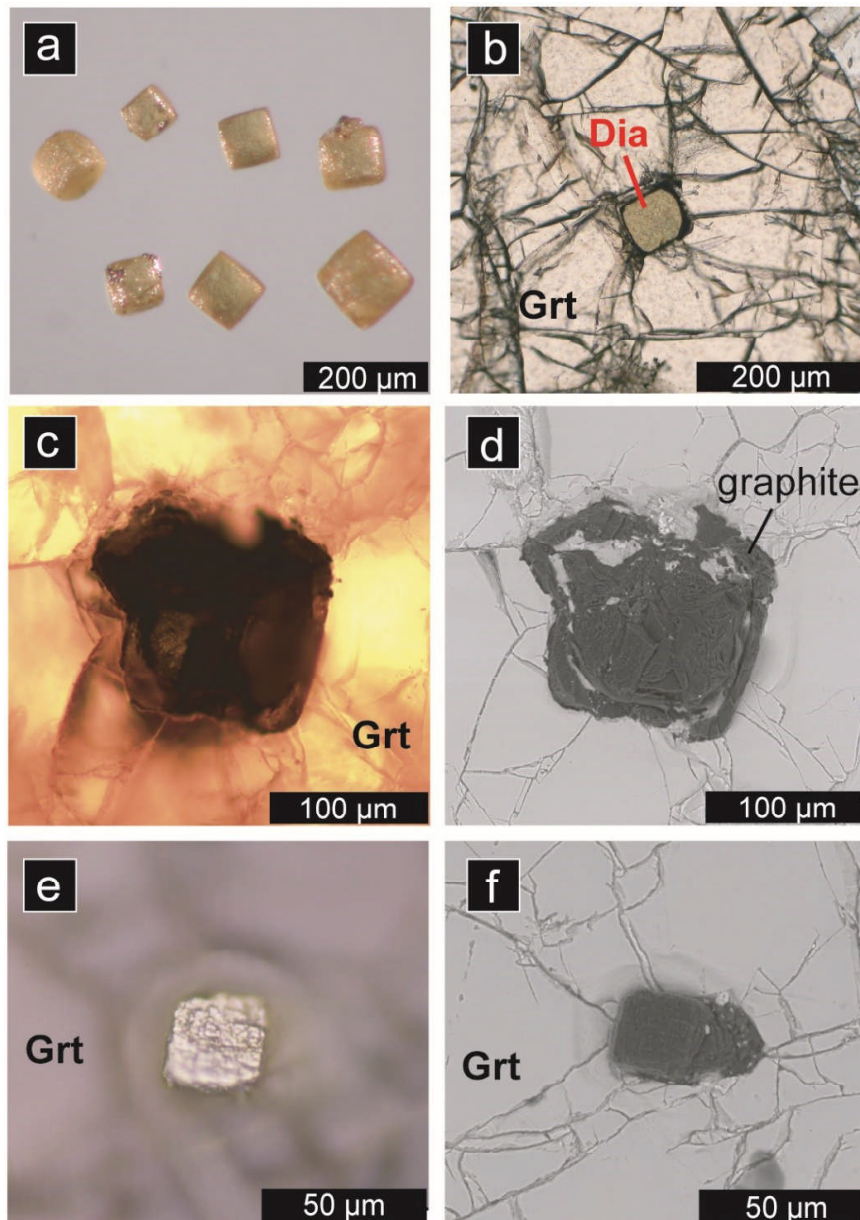


Fig. 3-2. ザクロ石単斜輝石岩中のダイヤモンド. 機械的に分離された立方体ダイヤモンド (a), ザクロ石中のダイヤモンド包有物の顕微鏡写真 (単ポーラ) (b), 二次的なグラファイトに覆われた“ball-shaped”ダイヤモンドの顕微鏡写真 (単ポーラ) (c)と後方散乱電子像 (d), 立方体ダイヤモンド包有物の反射顕微鏡写真 (e)と後方散乱電子像 (f).

Table 3-1. ザクロ石と単斜輝石の代表的な化学組成

	garnet			clinopyroxene		
SiO ₂	39.58	39.59	39.57	54.35	54.75	54.51
TiO ₂	0.33	0.34	0.32	0.04	0.03	0.02
Al ₂ O ₃	22.18	21.83	22.19	1.82	1.33	1.55
Cr ₂ O ₃	0.03	0.03	0.09	0.01	0.01	0.01
FeO*	14.87	14.86	14.66	3.94	4.04	3.90
MnO	0.71	14.21	14.08	0.07	23.74	23.59
MgO	8.47	0.61	0.61	14.78	0.04	0.06
CaO	13.65	8.26	8.31	23.30	15.08	14.99
Na ₂ O	0.00	0.05	0.01	0.50	0.43	0.46
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.75	0.63	0.67
Total	99.83	99.77	99.84	99.56	100.08	99.76
Number of cations on the basis of oxygen						
Oxygen	12			6		
Si	2.983	2.991	2.982	1.997	2.003	1.999
Ti	0.019	0.019	0.018	0.001	0.001	0.001
Al	1.971	1.944	1.971	0.079	0.057	0.067
Cr	0.002	0.002	0.006	0.000	0.000	0.000
Fe ³⁺	0.027	0.054	0.023	-	-	-
Fe ²⁺	0.897	0.858	0.889	0.121	0.124	0.119
Mn	0.046	1.150	1.137	0.002	0.930	0.927
Mg	0.952	0.039	0.039	0.810	0.001	0.002
Ca	1.102	0.930	0.934	0.917	0.822	0.820
Na	0.000	0.007	0.002	0.036	0.030	0.033
K	0.000	0.000	0.000	0.035	0.030	0.032
Total	7.999	7.994	8.000	3.998	3.998	3.999

* Total Fe as FeO

3-3 ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩中の水

ザクロ石と単斜輝石に含まれる OH 基と H₂O 分子の定量は、第 2 章で示したをランベルトベールの法則 (the Beer-Lambert law) および赤外吸収係数を用いて求めた。

ダイヤモンドの赤外吸収スペクトルは、分離した粗粒ダイヤモンドを KBr ペレット上に置き、透過モードで測定を行った。波数分解能は 4 cm⁻¹ に設定した。赤外吸収スペクトルは分析前にポリスチレンフィルムで較正を行った。測定範囲をダイヤモンドの直径に合わせて 100 μm x 100 μm に設定した。得られたスペクトルは 500~1000 回の積算を行った。

ザクロ石の赤外吸収スペクトルと OH 基と H₂O 分子の含有量

ザクロ石の赤外吸収スペクトルは、3430 cm⁻¹と 3570 cm⁻¹付近に二つの強い吸収帯を持つ (Fig. 3-3a). 稀に、3200 cm⁻¹と 3675 cm⁻¹の赤外吸収帯が認められる. 3555 cm⁻¹付近の強い吸収帯は、3400 cm⁻¹の吸収帯と比較すると、小さい半値幅を持つ (Table 3-2). 3555 cm⁻¹付近の吸収帯はザクロ石の 4 配位サイトに固溶された OH 基の伸縮振動に帰属される (Amthauer and Rossman, 1998; Sheng *et al.*, 2007). 3555 cm⁻¹付近の OH 吸収帯はしばしばキンバーライト中のマントル起源ザクロ石に認められる (e.g., Matsyuk *et al.*, 1998). 3430 cm⁻¹付近の吸収帯は比較的大きい半値幅 (約 150 cm⁻¹)を持ち、しばしば約 3200 cm⁻¹の弱い吸収帯を伴う. 3430 cm⁻¹付近の幅広い吸収帯は水素結合した OH 基、つまり、液体中の H₂O 分子の伸縮振動に帰属し、3200 cm⁻¹の弱い吸収帯は H₂O 分子の偏角振動の第一倍音に帰属する (Libowitzky and Rossman, 1997).

ザクロ石の OH 基含有量は 0 (検出限界以下)~1727 ppmw, H₂O 含有量は 0 (検出限界以下)~1592 ppmw であった. OH 基と H₂O 分子の両方を含まない”dry”ザクロ石が数粒子見つかった. ザクロ石中の OH 基と H₂O 分子の含有量は正の相関を持つ (Fig. 3-3). OH-H₂O ダイアグラムにおける含有量のプロットは、H₂O/OH=1 の直線に沿って分布する. これは、各々の粒子中に含まれる OH 基と H₂O 分子の含有量がほぼ等量ザクロ石に含まれていることを示している. 本岩石中の OH 基と H₂O 分子の含有量は H₂O/OH=1 の直線に沿った正の相関は、中国大別山産のエクロジャイト中のザクロ石中の OH 基と H₂O 分子の相関 (Sheng *et al.*, 2007)と一致する. 第 2 章で扱ったダイヤモンドを含まないザクロ石一単斜輝石岩中のザクロ石と比較すると、等量の H₂O 含有量では本岩石中のザクロ石の OH 基含有量は 400 ppmw 少ない.

単斜輝石の赤外吸収スペクトルと OH 基と H₂O 分子の含有量

単斜輝石 (カリ長石と石英の離溶を含む)の赤外吸収スペクトルは 3219, 3442, 3616 cm⁻¹に強い 3 つの吸収帯を示し、3714 cm⁻¹に弱い吸収帯が伴う (Fig. 3-4). 3616 cm⁻¹の吸収帯は母晶の単斜輝石の Si-site に固溶した (OH)₄⁺の O-H 伸縮振動に帰属する (e.g., Bromiley and Keppler, 2004; Gatzemeier and Wright, 2006). 3442 cm⁻¹の幅の広い吸収帯は H₂O 分子の水素結合した O-H 伸縮振動に帰属し、3220 cm⁻¹付近の吸収帯は H₂O 分子の変角振動の第一倍音に帰属する. 3714 cm⁻¹の弱い吸収帯は他の吸収帯と比較して幅が細く、サブミクロンサイズの角閃石中の OH 基の吸収帯 (Kikuchi and Ogasawara, 2006)と酷似する. 離溶したカリ長石と石英中の OH 基に起因する赤外吸収帯は認められなかった. 検出された

母晶の単斜輝石の構造中の OH 基は、カリ長石と石英の離溶前の単斜輝石中に固溶されていた OH 基である。

母晶の単斜輝石中の OH 基含有量は 256~484 ppmw, H₂O 分子含有量は 850~2000 ppmw であった。母晶の単斜輝石中の OH 基と H₂O の量に明瞭な相関は認められなかった。

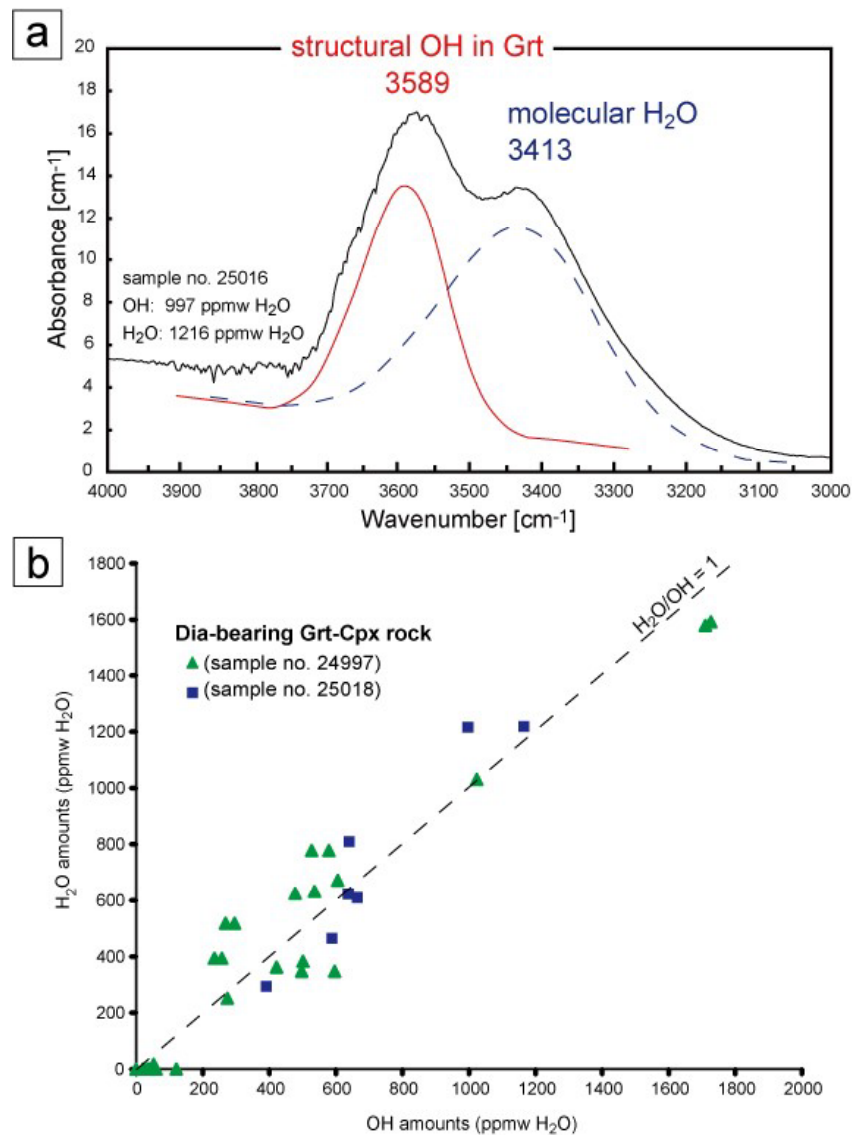


Fig. 3-3. (a)両面研磨片を用いて測定したダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩中のザクロ石の赤外吸収スペクトル。色のついた実線または点線はガウス—ローレンツ関数による曲線回帰を用いたピークフィッティングで得られた赤外吸収帯を示す。(b)ザクロ石中のOH基とH₂Oの含有量のプロット。ザクロ石の結晶構造に含まれるOH基はH₂O分子の含有量と正の相関を示す。ザクロ石中のOH基とH₂O分子の含有量のプロットはH₂O/OH = 1の直線付近に分布する。

Table 3-2. ザクロ石の赤外吸収スペクトルの OH 基と H₂O に起因する吸収帯の位置, 半値幅, 面積強度, 含水量は OH 基と H₂O 分子の面積強度から算出した. 合計含水量は OH 基と H₂O 分子の合計を示す.

sample No.	grain No.	spot No.		band position [cm ⁻¹]	intensity [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	area intensity [cm ⁻¹]	water content [ppm wt H ₂ O]	total water [ppm wt H ₂ O]
25018	2	1	OH	3575	8.45	118	1059.1	664	1274
			H ₂ O	3412	5.81	157	973.0	610	
	3	1	OH	3569	7.69	115	939.3	589	1053
			H ₂ O	3405	4.88	143	740.2	464	
	4	1	OH	3575	4.91	119	623.1	391	684
			H ₂ O	3406	3.21	137	468.8	294	
5	1	OH	3576	13.40	130	1859.2	1165	2383	
		H ₂ O	3405	10.71	171	1943.5	1218		
24997	B-1_01	1	OH	3575	0.82	72	63.0	36	36
			H ₂ O				not detected		
	B-1_03	1	OH	3559	1.95	102	212.0	121	121
			H ₂ O				not detected		
	B-1_11	1	OH	3563	2.66	170	479.8	274	526
			H ₂ O	3398	3.15	131	439.5	251	
	B-3_01	1	OH	3665	2.19	39	91.1	52	1358
			OH	3574	10.45	83	923.2	528	
			H ₂ O	3433	8.09	158	1360.6	778	
	B-3_04	1	OH	3562	8.10	97	836.5	478	1102
H ₂ O			3428	6.03	170	1091.8	624		

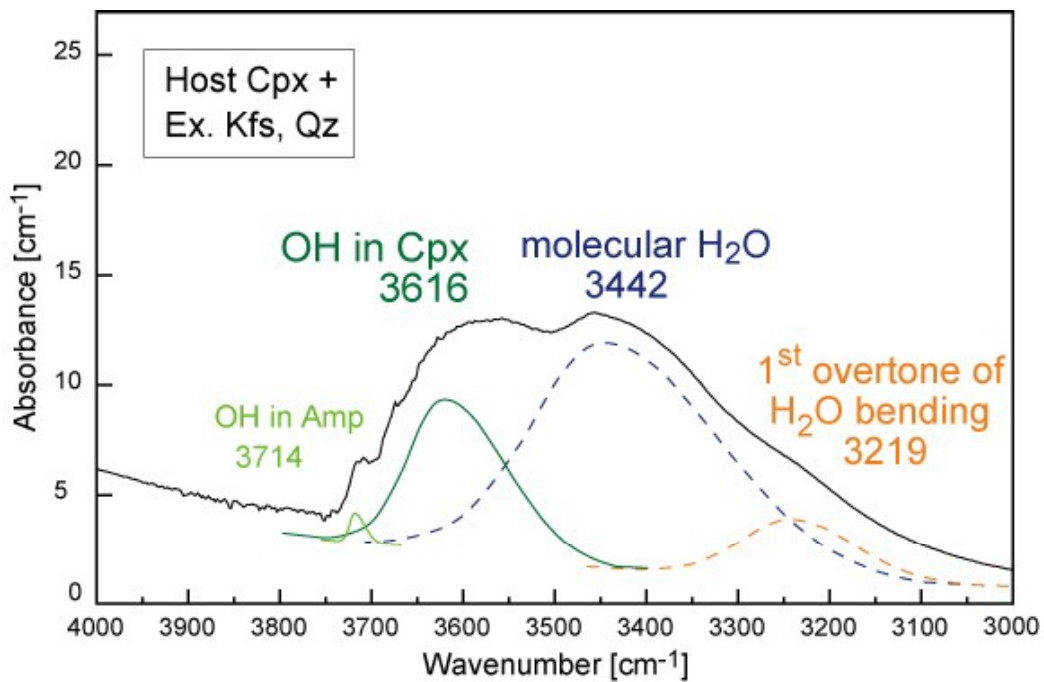


Fig. 3-4. 両面研磨片を用いて測定したカリ長石と石英の離溶ラメラを含む単斜輝石の赤外吸収スペクトル. 色のついた実線または点線はガウス-ローレンツ関数による曲線回帰を用いたピークフィッティングで得られた赤外吸収帯を示す.

ダイヤモンドの赤外吸収スペクトル

機械的に分離した粗粒の立方体のダイヤモンド (2 粒子; 直径 100 μm) の赤外吸収スペクトルを測定した。赤外吸収スペクトルは 3107 cm^{-1} に強く幅の細い吸収帯, 3400 cm^{-1} 付近に幅の広く強い吸収帯, 3555 cm^{-1} に幅の細い吸収帯を示す (Fig. 3-5)。3107 cm^{-1} の赤外吸収帯はダイヤモンド中での空隙と窒素と水素 (VN_3H) からなる格子欠陥に起因する赤外吸収帯 (Kiflawi *et al.*, 1996; Goss *et al.*, 2014) である。3400 cm^{-1} と 3555 cm^{-1} の吸収帯は, H_2O 分子の伸縮振動, 含水ケイ酸塩包有物の OH 基の伸縮振動 (Chrenko *et al.*, 1967; Navon *et al.*, 1988) に帰属する。また, 炭酸塩鉱物中の炭酸イオン (CO_3^{2-}) に起因する 1455 cm^{-1} に弱い吸収帯が認められた。遊離した CO_2 に帰属する吸収帯 (2350 cm^{-1} ; De Corte *et al.*, 1998) は検出されなかった。1500 cm^{-1} よりも低波数側では, 1281 cm^{-1} に非常に強い吸収帯, 1180 cm^{-1} にとても弱い吸収帯, 1133 cm^{-1} に弱い吸収帯が表れた。これらの吸収帯はそれぞれ, ダイヤモンド構造中の窒素原子 1 つ (A センター), 窒素原子ペア (B センター), 空隙とそれを取り囲む窒素原子 4 つ (C センター) に起因する赤外吸収帯である (Breeding and Shingley, 2009)。

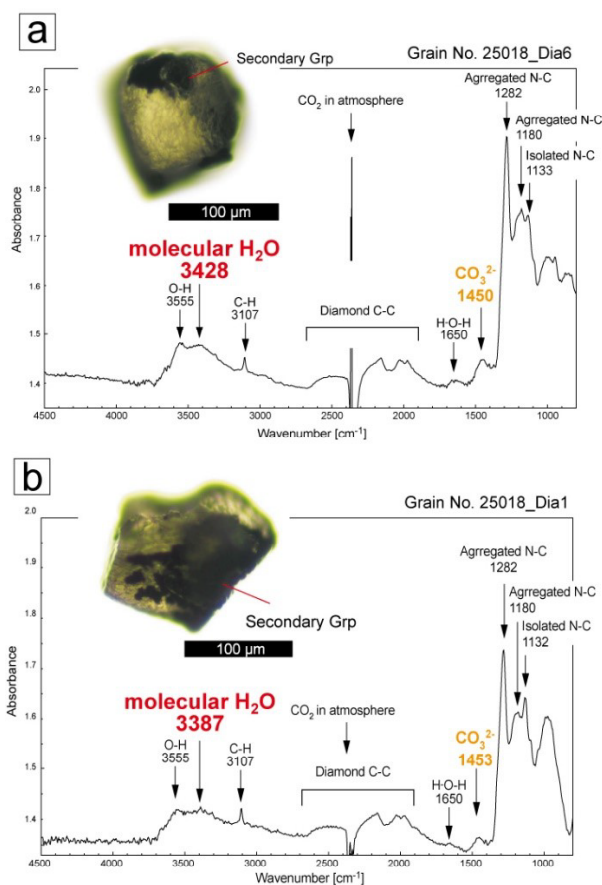


Fig. 3-5. 分離した粗粒ダイヤモンドの赤外吸収スペクトル。

3-4 全岩組成と含水量の見積もり

全岩組成は、構成鉱物の面積分率とそれらの平均化学組成をもとに、見積もった (Table 3-3). 全岩含水量は、ザクロ石 (1287 ppmw) と単斜輝石 (1877 ppmw) に含まれる OH 基と H₂O 分子の合計の平均含有量とザクロ石と単斜輝石の占める面積分率をもとに算出した. ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩 (試料番号: 25018) の構成鉱物の面積分率は、岩石の層状組織に垂直に切断した断面から求めた. 本試料のザクロ石層と単斜輝石層の幅は、層ごとに不均質である. ザクロ石層と単斜輝石層の異なる幅の比率 (Grt:Cpx = 1:1, 1:2, 1:3) を仮定して、全岩組成を見積もった. 本岩石の全岩組成は SiO₂ と CaO の 2 成分で全岩組成の約 70% が占められる. 次いで、MgO、FeO 含有量が多い. 全岩含水量は H₂O 換算で 1406~1598 ppmw である (Table 3-3).

Table 3-3. ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩の全岩組成 (計算値). 3 つ異なるザクロ石層と単斜輝石層の幅の比率 (Grt:Cpx = 1: 1, 1:2, 1: 3) を仮定した.

Grt:Cpx	1:1	1:2	1:3
SiO ₂	47.56	49.04	49.74
TiO ₂	0.76	0.54	0.43
Al ₂ O ₃	9.61	7.67	6.75
Cr ₂ O ₃	0.01	0.01	0.02
FeO*	8.74	7.56	7.00
CaO	20.94	22.13	22.69
MnO	0.13	0.09	0.08
MgO	11.35	11.91	12.17
Na ₂ O	0.43	0.49	0.52
K ₂ O	0.45	0.54	0.58
CO ₂	0.00	0.00	0.00
H ₂ O [x10 ⁴]	1592	1755	1836

* total Fe as FeO

3-5 原岩の推定

本研究では、ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩の原岩を説明するために、第2章でダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩の原岩推定に用いた単純原岩モデルを使用した。CaOの起源は原岩に含まれていた方解石やドロマイトなどのCaOを含む炭酸塩鉱物、SiO₂の起源は原岩に含まれていた石英、少量含まれるAl₂O₃の起源は堆積物などに含まれるカオリナイトなどの粘土鉱物、MgOの起源は原岩に含まれていたドロマイトである。第2章でのダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩の原岩推定と同様に、Ogasawara (2014)の行ったCaO-MgO-SiO₂-TiO₂(-CO₂)系での熱力学的計算に基づき、原岩の鉱物組み合わせを明らかにした。本岩石中のAl₂O₃をCaO-MgO-SiO₂-TiO₂(-CO₂)系における熱力学的な追加成分と仮定し、本岩石中のザクロ石はAl₂O₃に対応する追加相とみなして除外し、鉱物組み合わせを議論した。本研究のダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩にはルチルが含まれており、チタン石は認められない。これは、本岩石のAl₂O₃を除く全岩組成がドロマイトを含む組成四面体、アラゴナイト+ディオプサイド+ドロマイト+ルチル内に存在していたことを示す。この鉱物組み合わせは原岩のドロマイト量が石英量よりも多かったことを示唆する。この熱力学的解析に基づく、本岩石の原岩がドロマイトに飽和していたこと結論づけられる。

本岩石中のザクロ石の化学組成も原岩中のドロマイト含有量の指標である。ザクロ石はCaO-MgO-SiO₂-TiO₂(-CO₂)系でパイロープ—グロシュラー系列の化学組成固溶体をもつが、本岩石中でザクロ石と共存するディオプサイドはCaO-MgO-SiO₂-TiO₂(-CO₂)系では化学組成固溶体をもたない。そのため、本岩石中では全岩のMgO/CaOの含有量比が他の鉱物によってバッファーされないため、ザクロ石の化学組成に強く反映された。ザクロ石中の高いパイロープ成分(Prp₂₈₋₃₄)は、原岩の高いドロマイト含有量を反映している。MgOの起源はドロマイトであり、原岩のMgO含有量は高いドロマイト量を反映している。

単純な原岩モデルに従って、全岩のCaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃の含有量と、純粋方解石中のCaO 56 wt%, ドロマイト中のCaO 30 wt%とMgO 22 wt%, 石英中のSiO₂ 100wt%, カオリナイト中のAl₂O₃ 39.5 wt% , SiO₂ 46.55 wt%を基に、原岩の鉱物組成を推定した。原岩の鉱物組成は、(カオリナイト換算で)14-20 mol%の粘土鉱物を含むCal₈₋₉Dol₄₂₋₄₄Qz₃₀₋₃₃ (in mol%)である。この推定された鉱物組成に基づく、原岩がAl₂O₃を含むケイ質ドロマイト質石灰岩である可能性が高い。この原岩の鉱物組成を用いると、岩石のSiO₂, CaO, MgOに富む全岩組

成と鉱物組み合わせを説明することが可能である。

3-6 OH 基を含むザクロ石と単斜輝石の生成条件

本研究のザクロ石と単斜輝石に含まれる構造中の OH 基は、これらの鉱物が H₂O に富む流体環境で生成したことを示している。超高压条件下におけるザクロ石と単斜輝石の OH 基固溶度はこれまでに調べられている。本試料中のザクロ石の主成分であるパイロープの超高压条件下における OH 基固溶度は Mookherjee and Karato (2010) によって調べられており、パイロープ中の OH 基含有量が圧力と共に 400 ppmw (5 GPa, 1100 °C) から 1024 ppmw (8 GPa, 1100 °C) へと増加し、その後 778 ppmw (9 GPa, 1200 °C) まで減少することを示した。Withers *et al.* (1998) の実験結果では、パイロープの OH 基固溶度が 140 ppmw (2 GPa, 1000 °C) から 960 ppmw (6 GPa, 1000 °C) へと増加した。これらの先行研究は、パイロープ中の OH 基固溶度は少なくとも 6~8 GPa までは圧力に依存し上昇することを示した。本岩石中の単斜輝石の主成分であるディオプサイドの OH 基固溶度は、Locke *et al.* (2000) が SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO-CaO-Na₂O₃-D₂O 系調べた。その結果、ディオプサイド中の OH 基含有量が圧力に依存して 80~120 ppmw (5 GPa, 1150 °C) から 1400~1600 ppmw (7.5 GPa, 1200 °C) に増加した。彼らの実験結果に従うと、単斜輝石中の OH 基の固溶度は少なくとも 7.5 GPa までは圧力に依存して上昇する。天然の岩石中では、ザクロ石や単斜輝石中の OH 基含有量は、共存鉱物や H₂O 量が充分か否かで決定される。これらの系を単純化し H₂O に飽和した条件で行ったの超高压実験の結果と天然の岩石中のザクロ石や単斜輝石中の OH 基含有量は、同じ P-T 条件であっても必ずしも一致しない。例えば、超高压実験では、本岩石中のザクロ石のように 1500 ppmw 以上の OH 基を含んだパイロープは合成されていない。超高压実験の結果に基づいて本研究のザクロ石の生成条件を推定するためには、より広い P-T 条件とザクロ石の広い化学組成範囲での OH 基固溶度の実験が必要であろう。岩石中での共存鉱物と H₂O 飽和度の影響を無視し、Withers *et al.* (1998) と Mookherjee and Karato (2010) の実験結果に基づくと、約 1000 ppmw の OH 基を含むザクロ石は 6 GPa 以上の超高压条件でしか合成されていない。彼らの実験結果とパイロープの OH 基固溶度の圧力依存性に従えば、本岩石中のザクロ石の生成条件は少なくとも 6 GPa 以上の超高压条件である。

本岩石中のザクロ石の OH 基含有量は、同じ H₂O 含有量で比較すると、ダイヤモンドを含まないザクロ石-単斜輝石岩の中のザクロ石の OH 基含有量より

も 400 ppmw 少ない。これは、両岩石中のザクロ石の主要化学組成の違いに起因している。両岩石中のザクロ石はグロシュラー含有量が異なり、ダイヤモンドを含まない岩石中では Grs₅₉₋₆₅ で、ダイヤモンドを含む岩石中では Grs₃₅₋₃₉ である。Withers *et al.* (1998)は超高压実験の結果、超高压下でのグロシュラーとパイロープの OH 基固溶度は同程度であると結論づけたが、本研究の結果に基づけば、超高压条件での OH 基固溶度はグロシュラーの方が高いと結論づけられる。

本岩石中の単斜輝石 (Di₈₅₋₈₇)中の OH 基含有量は 256~484 ppmw であった。単純比較では、本岩石中の単斜輝石中の OH 基含有量は、Locke *et al.* (2000)の 5 GPa で合成された単斜輝石中の OH 基含有量 (80~120 ppmw)よりも高い。岩石中での共存鉱物と H₂O 飽和度の影響を無視し、ディオプサイドの OH 基含有量の圧力依存性に従うと、本岩石中の単斜輝石は 5 GPa 以上の超高压条件で生成したと結論づけた。

3-7 ザクロ石と単斜輝石中の H₂O 分子の起源

本岩石中のザクロ石と単斜輝石中から H₂O 分子が検出された。H₂O 分子は、裂隙を伴わず、顕微鏡下では流体包有物が確認されない領域から検出された。最近の TEM を用いた超高压変成岩の研究で、裂隙に伴わない領域からサブミクロンサイズの流体包有物が見ついている。例えば、中国の大別山に産する超高压ヒスイ輝石—石英岩の構成鉱物 (Meng *et al.*, 2009)とエクロジャイト中のザクロ石とオンファス輝石 (Wu *et al.*, 2008)などから報告されている。本研究でザクロ石と単斜輝石中に認められた H₂O 分子は TEM で観察されたもとの類似のサブミクロンサイズの流体包有物としてザクロ石と単斜輝石中に含まれていると判断した。

本試料中のザクロ石のサブミクロンサイズの流体包有物の含有量は、構造中の OH 基の含有量と正の相関を示す (Fig. 3-3b)。これは、サブミクロンサイズの流体包有物の水の起源が、結晶中の OH 基と同じであることを示している。ザクロ石中のサブミクロンサイズの流体包有物は、ザクロ石の生成時に OH 基とともに、ザクロ石中に取り込まれものである。同岩石中でザクロ石と共生する単斜輝石中のサブミクロンサイズの流体包有物(と OH 基)の水の起源も、ザクロ石中のサブミクロンサイズの流体包有物や OH 基と同じであると考えるのが妥当である。したがって、これらに含まれるサブミクロンサイズの流体包有物の水の起源は、超高压下でのザクロ石と単斜輝石の成長時に共存していた H₂O に富む流体と結論づけられる。

3-8 ダイヤモンド中の包有物とダイヤモンドの生成環境

本試料から分離された粗粒ダイヤモンドから H₂O 分子が検出された。H₂O 分子は、表面の付着水などでは説明ができない。これまでに Kokchetav (De Corte *et al.*, 1998; Dobrzhinetskaya *et al.*, 2006; Sitnikova and Shatsky, 2009) と Erzgebirge (Dobrzhinetskaya *et al.*, 2007; Dobrzhinetskaya and Wirth, 2009) の変成ダイヤモンド中からサブミクロンサイズの流体包有物が報告されている。本研究で検出されたダイヤモンド中の H₂O 分子は、これまでに報告されている変成ダイヤモンド中のものと類似のサブミクロンサイズの流体包有物に含まれていると結論づけた。また、本研究では、ザクロ石—単斜輝石岩のダイヤモンドを含むザクロ石の母晶から OH 基とサブミクロンサイズの流体包有物に含まれる H₂O 分子を検出した。これまでに Kokchetav 超高压変成ダイヤモンドの形成メカニズムには、グラファイトからの転移、ケイ酸塩/炭酸塩メルトからの生成、H₂O に富む流体からの生成などが示されてきた (小笠原, 2009)。本研究で検出したザクロ石—単斜輝石岩中のダイヤモンドと母晶のザクロ石からの OH 基とサブミクロンサイズの流体包有物は、本岩石中のダイヤモンドが C-O-H 流体から生成した証拠である。本研究では、ダイヤモンド中で流体の溶存炭素種として還元炭素種 (メタン) は認められなかった。また、De Corte *et al.* (1998) も Kokchetav 産のザクロ石—輝石岩中のダイヤモンドからメタンなどの還元炭素は検出せず、酸化炭素種である CO₂ もしくは CO₃²⁻ のみを報告している。これらのダイヤモンド中の包有物の分析結果にもとづくと、Kokchetav ダイヤモンドの炭素は H₂O に富む流体中に酸化炭素種として溶存していた可能性がある。

本岩石中のダイヤモンドから CO₃²⁻ に起因する吸収帯が認められた。De Corte *et al.* (1998) は類似の CO₃²⁻ に起因する吸収帯を Kokchetav 産のザクロ石—輝石岩中のダイヤモンドから報告している。Dobrzhinetskaya *et al.* (2006) は、透過型電子顕微鏡を用いて Kokchetav 産ドロマイトマールブル中のダイヤモンドからナノメートルサイズのアラゴナイト (5~250 nm) とマグネサイト (<100 nm) からなる固相包有物を報告している。本岩石中のダイヤモンドから検出された CO₃²⁻ に起因する吸収帯は、このようなサブミクロンサイズの炭酸塩鉱物包有物に起因していると結論づけた。本岩石の原岩は珪質ドロマイト質石灰岩であるが、現在炭酸塩鉱物はザクロ石などの鉱物の細粒な包有物として産するのみである。ダイヤモンド中のサブミクロンサイズの炭酸塩鉱物包有物は、ダイヤモンド生成時に原岩中に含まれていた炭酸塩鉱物が捕獲されたものである。

3-9 ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩の成因

ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩は Kokchetav 超高压変成帯にのみに産する岩型であり，これまでに世界の他の超高压変成帯からの同様の岩型の報告例はない．本岩石中のダイヤモンドは超高压変成作用起源としては最も粗粒である．ダイヤモンドの産出量も多い．Kokchetav ザクロ石—単斜輝石岩およびダイヤモンドの成因論は Sobolev and Shatsky (1990)による初記載から重要なテーマであった．

本研究では，主構成鉱物であるザクロ石と単斜輝石が相当量の OH 基とサブミクロンサイズの流体包有物を含んでいることを明らかにした．本岩石中のザクロ石と単斜輝石に含まれる OH 基とサブミクロンサイズの流体包有物の含有量は超高压エクロジャイトのもの (Katayama *et al.*, 2006)よりも多い．ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩と超高压エクロジャイト中の OH 基とサブミクロンサイズの流体包有物の含有量の違いは，これらの岩石の形成メカニズムの違いを示唆している．ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩中に含まれる相当量の OH 基とサブミクロンサイズの流体包有物は，本岩石が H₂O に富む流体を介して生成した証拠である．

また，本研究では，サブミクロンサイズの H₂O に富む流体包有物をダイヤモンドから発見し，ダイヤモンドの母晶のザクロ石が OH 基とサブミクロンサイズの流体包有物が含まれていることを明らかにした．これらのダイヤモンドおよび母晶のザクロ石中の H₂O に富む流体環境の証拠に基づいて，本岩石中のダイヤモンドは H₂O に富む流体から結晶化したと結論づけた．

本研究で明らかになった原岩と岩石生成時の流体条件，スカルンに酷似した鉱物組み合わせに基づくと，本岩石の成因は次の形成モデルで説明される．(1) 超高压条件下で沈み込んだ Al₂O₃ を含む珪質ドロマイト質石灰岩に H₂O に富む流体が浸透した，(2) 流体の浸透により炭酸塩鉱物の反応温度 (脱 CO₂ 反応) が低下し，単斜輝石やザクロ石を生成する反応が進行した，(3) 流体に溶け込んでいた炭素は，流体の浸透によって岩石中に運ばれ，ダイヤモンドとして結晶化した．H₂O に富む流体は，原岩中で化学反応を引き起こす媒体とダイヤモンドの炭素を運搬する媒体として，本岩石の成因に強く関わっている．ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩が地殻深度で H₂O に富む流体を介して生成するスカルンと酷似していることと，最も粗粒のダイヤモンドを含むことは，それらの形成過程に H₂O に富む流体が密接に関わった結果であり，必然である．

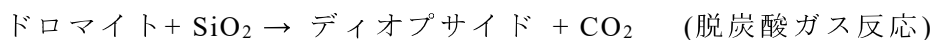
第 4 章

深部沈み込みスラブ内部での流体を介した交代作用 — “沈み込みスラブ内超高压交代変成作用” 修正モデルの提唱 —

4-1 沈み込みスラブ内での H₂O の挙動と交代作用における役割

近年、実験的研究によって、沈み込む地表物質によって相当量の水がマントル深部に運び込まれることが明らかになった (Schreyer, 1988; Poli, 1993; Poli and Schmidt, 1995; Okamoto and Maruyama, 1999). 例えば、沈み込む海洋地殻中ではローソン石によって全岩の 0.1~0.5 wt%の水が深さ最大 300 km まで運ばれる (Schmidt and Poli, 1998; Okamoto and Maruyama, 1999). 沈み込み大陸地殻物質中では、フェンジャイトがマントル深部へと水を運ぶ媒体となり、片麻岩の全岩で 0.5~0.7 wt%の水が深さ 250~400 km まで運ばれる (Ono, 1998).

沈み込む過程で地殻物質中のローソン石やフェンジャイトなどの含水鉱物は分解し、H₂O に富む流体が生成する. この流体は、沈み込む物質中のいくつかの成分、例えば、Na (Manning, 1998), K (Schmidt, 1996; Hwang *et al.*, 2005), Ti (Iizuka and Nakamura, 1995)などを溶かし込む. これらの成分は流体の浸透によって周囲の岩石へと運ばれることが十分に考えられる. この多様な成分を溶かし込んだ H₂O に富む流体は、沈み込むスラブ内部で交代作用を引き起こす重要な媒体である. H₂O に富む流体の浸透は、炭酸塩鉱物の脱炭酸ガス反応温度を劇的に低下させる (小笠原, 2009). その結果、珪質炭酸塩中では、単斜輝石やザクロ石などの Ca に富むケイ酸塩鉱物が生じる反応が進行する. 例えば、



(Figure 36, page 73, 小笠原, 2009). 沈み込みスラブ内部でこのような H₂O に富む流体の珪質炭酸塩岩への浸透によって本研究のザクロ石—単斜輝石岩は生成した.

4-2 “沈み込みスラブ内超高压交代変成作用” 修正モデルの提唱

深部沈み込みスラブ内における H₂O に富む流体を介した Kokchetav 炭酸塩岩の交代作用を説明するモデルは、Ogasawara (2004, 2014), 小笠原 (2009)と

Imamura *et al.* (2013)によって初めて提案され、“沈み込みスラブ内超高压交代変成作用 (*Intraslab UHP metasomatism*)”モデルと名付けられた。このモデルの要点は次のとおりである。(1)H₂Oに富む流体が炭酸塩岩へ浸透し、脱炭酸ガス反応を引き起こす、(2)H₂Oに富む流体の起源は周囲の片麻岩とエクロジャイトの脱水である、(3)放出されたH₂O流体が深部沈み込み大陸物質(例えば、炭酸塩岩)中を浸透する、(4)片麻岩起源の軽い炭素がH₂O流体に溶け込み、ドロマイトマール中へと運ばれ、ダイヤモンド成長の2段階目として結晶化する。このモデルでは、H₂Oに富む流体中のCO₂モル分率の違いを用いて、Kokchetav超高压マール中の異なる鉱物組み合わせとダイヤモンドの不均質な産出を説明した。Imamura *et al.* (2013)はドロマイトマール中の2段階目に成長したダイヤモンドから、炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ が-15~-27‰の軽い炭素を発見し、この同位体は1段階目に成長したダイヤモンドの炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ -8.3~-15.3‰と有意に異なることを示した。このダイヤモンドの炭素同位体比の違いは同一の炭素起源では説明できない。このモデルでは2段階目に成長したダイヤモンドの炭素の起源を片麻岩起源の軽い炭素が運ばれ、ドロマイトマール中で結晶化したと説明した。このモデルは、これまでに考えられてこなかった炭酸塩岩の深部沈み込み過程とドロマイトマール中のダイヤモンドの2段階成長Kokchetav超高压マールの成因を体系的に説明することに成功した。

本研究では、ザクロ石—単斜輝石岩から得られた研究結果を基に、前述のモデルにカルクシリケイト岩の深部沈み込みを加え、沈み込むスラブ内部でのH₂Oを運ぶ媒体の変化と超高压ザクロ石—単斜輝石岩の生成を体系的に説明できるモデルへと修正した。修正されたモデルでは、炭酸塩岩+珪質炭酸塩岩(カルクシリケイト岩)の深部沈み込みを扱った。これにより、より多様な化学組成を持つ地表物質の深部沈み込みとその過程での化学変化が精密化された。ザクロ石—単斜輝石岩中の水の研究から、沈み込み物質内部でH₂Oを運ぶ媒体が沈み込む片麻岩からザクロ石—単斜輝石岩へと変化する様子が明らかになり、沈み込むスラブ内部での水の挙動の解明が大幅に進展した。また、沈み込み片麻岩の脱水によって生じるH₂Oに富む流体の浸透によって沈み込み物質内での元素の移動と交代作用の実際が明らかになった。Fig. 4-1に修正モデルの概要を示した。修正モデルの要点は次のとおりである。(1)沈み込む大陸地殻物質中では片麻岩によってマントル深部へと水が運ばれる、(2)沈み込み過程で片麻岩中のフェンジャイトは分解し、Kに富むH₂O流体を放出する、(3)脱水流体は片麻岩中の成分(C, Ti)などを溶かし込み、周囲の岩石へと浸透する、(4)流体の浸透は珪質石灰岩および珪質ドロマイト質石灰岩の脱CO₂反応を引き起こし、Kに富む単斜輝石やザクロ石が生成する、(5)流体の浸透によって周囲の岩石へCやTiが供給され、ダイヤモンド、チタン石、ルチルが結晶化した、(6)浸透し

た流体の一部はザクロ石や単斜輝石中に OH 基とサブミクロンサイズの流体包有物として取り込まれる。この取り込まれた水はザクロ石—単斜輝石岩の沈み込みによってさらにマントル深部へと運び込まれる。

新たなモデルでは、H₂O に富む流体の起源を、マーブルやエクロジャイト、ザクロ石—単斜輝石岩、その他の超高压変成岩と一緒に沈み込んだ片麻岩と考えた。この点は Ogasawara (2004, 2014), 小笠原 (2009), Imamura *et al.* (2013) のモデルと本質的に同じである。泥質から砂質の片麻岩 Kumdly-Kol 地域の主な岩相である。これらの片麻岩は、マントル深部へと沈み込んだ証拠としてコース石、ダイヤモンド、丸山電気石などを含んでいる (Zhang *et al.*, 1997, 2002; Parkinson and Katayama, 1999; Kaneko *et al.*, 2000; Katayama *et al.*, 2000a, b; Theunissen *et al.*, 2000a, b; Sobolev *et al.*, 2003; Korsakov *et al.*, 2009; Shimizu and Ogasawara, 2013)。これらの片麻岩からは、ザクロ石中でダイヤモンドの共存する Ti と Si に富むフェンジャイト包有物 (最大で 2.5 wt% TiO₂, 3.5 Si apfu; Vavilov *et al.*, 1991; Zhang *et al.*, 2002) やダイヤモンドを含む丸山電気石中のフェンジャイト包有物 (最大で 1.7 wt% TiO₂, 3.5 Si apfu; Shimizu and Ogasawara, 2013) が報告されている。フェンジャイトは深さ 200 km 以深まで安定に達する含水鉱物である (e.g., Domanik and Halloway, 1996; Ono, 1998; Schmidt and Poli, 1998)。Ono (1998) は泥質片麻岩の深部沈み込み過程では、深さ 200~250 km (6~8 GPa) の間にフェンジャイトの分解によって全岩で 1.3~1.5 wt% H₂O の水が放出されることを示した。沈み込み過程での片麻岩の脱水深度は、コクチェタフ超高压変成岩の経た最高変成条件 (>6 GPa, 1000 °C; Ogasawara *et al.*, 2000, 2002; Okamoto *et al.*, 2000; Katayama *et al.*, 2001; Mikhno and Korsakov, 2013) と調和的である。Kokchetav 深部沈み込み過程では、片麻岩の脱水により H₂O に富む流体が生じ、沈み込みスラブ内部で交代作用を引き起こした。

Kokchetav 超高压変成岩中では、K₂O に富む単斜輝石が広く認められる。例えば、本研究のダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩中の 1.16 wt% K₂O を含む単斜輝石とダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩中の 1.04 wt% K₂O, ザクロ石—単斜輝石岩中の 0.84 wt% K₂O を含む単斜輝石 (Mikhno and Korsakov, 2013), ドロマイトマーブル中の 0.7 wt% K₂O を含む単斜輝石 (Ogasawara *et al.* 2000), 方解石マーブル中のカリ長石とフェンジャイトの離溶ラメラを含む単斜輝石などが報告されている。Shatsky *et al.* (2005) は、ドロマイトマーブルとザクロ石—単斜輝石岩の全岩組成を持つ出発物質を用いた超高压実験を行い、これらの岩石の全岩組成では K₂O に富む単斜輝石が生成しないことを示した。この実験結果は、Kokchetav 超高压変成岩中の単斜輝石の K₂O, 原岩に含まれていた K₂O ではなく外部から供給されたものであることを示している。Schmidt (1996) は K を含んだ中央海嶺玄武岩およびグレーワッケ系で

の超高压実験で、フェンジャイトの分解によって放出される流体は H_2O と K_2O に富むことを示した。Schmidt (1996)の実験結果に基づくと、本修正モデルの沈み込む片麻岩起源の H_2O に富む流体は相当量の K_2O を含んでいたといえる。Hwang *et al.* (2005)はドロマイトマールとザクロ石—石英—輝石岩中のダイヤモンドから K_2O に富む流体包有物を報告した。この Kokchetav ダイヤモンドの中からの K_2O に富む流体包有物は、フェンジャイトの分解によって生じた K_2O に富む H_2O 流体の証拠である。沈み込んだ片麻岩の脱水起源の K_2O に富む流体が周囲の岩石に浸透し、 K_2O を供給し、Kokchetav 超高压変成岩の交代作用を引き起こした。その交代作用過程で K_2O を含む単斜輝石が生成した。

Imamura *et al.* (2013)が報告したドロマイトマール中の2段階目に成長したダイヤモンドの軽い炭素同位体は、Kokchetav 超高压変成過程でのドロマイトマール中の炭素の同位体分別では説明できない。この軽い炭素は、ドロマイトマール外に起源をもつと考えられる。Dobrzhinetskaya *et al.* (2007)はErzgebirge 産片麻岩中のダイヤモンドから炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$: -17‰から-27‰を報告した。この片麻岩中のダイヤモンドの炭素同位体比は、ドロマイトマール中の2段階目に成長したダイヤモンドのもの ($\delta^{13}\text{C}$: -15~-27‰)と酷似している。Kokchetav 産の片麻岩も沈み込んだ地殻物質であり、Erzgebirge 産のものと同程度の炭素同位体比を持つと推定すると、ドロマイトマール中の軽い炭素の起源は周囲の片麻岩中の炭素であると考えられる。本研究ではザクロ石—単斜輝石岩中のダイヤモンドが H_2O に富む流体から生成したことを示した。Kokchetav ダイヤモンドの炭素は、 H_2O に富む流体によって片麻岩から周囲の岩石へと運ばれた。周囲の片麻岩中の軽い炭素が H_2O に富む流体の中に何らかの形で溶解沈み込み、流体の浸透に伴ってザクロ石—単斜輝石岩やドロマイトマール中に運ばれ、ダイヤモンドとして結晶化した。

マールとカルクシリケイト岩では全岩での炭酸塩鉱物含有量が異なるため、流体の浸透によって生じる交代作用の影響の強さが異なる。マール中では、 H_2O に富む流体の浸透は脱炭酸ガス反応を引き起こし、 CO_2 を生じさせる。生じた CO_2 は流体へと溶解沈み込み、流体の炭素の溶解度を大きく変化(低下)させ、溶解していた炭素をダイヤモンドとして析出させた。ドロマイトマール中の2段階目に成長したダイヤモンドは、このモデルで説明される。マール中では炭酸塩鉱物が構成鉱物のほとんどを占めているため、少量の流体の浸透によってすべての炭酸塩鉱物が反応してしまうことはない。そのため、交代作用を被ったとしても、大部分の炭酸塩鉱物が残存している。一方、カルクシリケイト岩の場合、 H_2O に富む流体の浸透は脱炭酸ガス反応を引き起こすが、炭酸塩鉱物の量が少ないため少量の流体の浸透であっても炭酸塩鉱物が反応しきり脱炭酸ガス反応が終わる。例えば、ダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩の原岩

には相当量の炭酸塩鉱物（方解石とドロマイト）が含まれていたが、現在は基質に炭酸塩鉱物は認められない。これは、原岩に含まれていた炭酸塩鉱物が流体の浸透によって反応し、全ての炭酸塩鉱物がザクロ石と単斜輝石が生成する反応によって消費されたと解釈される。全ての炭酸塩鉱物が消費され、全岩での脱炭酸ガス反応が完了すると、さらに流体が浸透してきたとしても脱炭酸ガス反応は生じず、浸透流体は化学反応せずに岩石中を通過する。このように、カルクシリケイト岩では全岩での炭酸塩鉱物含有量が少ないため、少量の流体の浸透であっても交代作用の影響を強く受け、構成鉱物が原岩と大きく異なるザクロ石—単斜輝石岩が生成した。

Iizuka and Nakamura (1995)は、沈み込んだスラブとウェッジマントル間の相互作用について超高压実験を行い、8 GPa で沈み込んだスラブの脱水によって生じた流体に TiO_2 が溶解込み、マントルウェッジのカンラン岩へと運ばれ、Ti-斜ヒューム石が生成することを明らかにした。Muko *et al.* (2002)と Katayama *et al.* (2003)は Kumdy-Kol 地域から Ti-斜ヒューム石—ザクロ石岩を記載した。この岩石は、Iizuka and Nakamura (1995)の超高压実験によって予測された沈み込んだスラブとウェッジマントル間の交代作用の産物と非常に酷似している。この Ti-斜ヒューム石—ザクロ石岩の産出は、Kokchetav 深部沈み込み過程で、Ti が流体に溶解込み、運ばれ、マントルウェッジが交代作用を被った証拠である。Ogasawara and Aoki (2005)は、Kumdy-Kol 地域産縞状マーブル中の Ti-斜ヒューム石がコアからリムにかけて TiO_2 が増加する組成累帯構造を発見した。この TiO_2 に富むリムは、全岩の TiO_2 含有量と等化学的変成過程では説明できない。この TiO_2 に富むリムは、 TiO_2 を含む流体がマーブル中を浸透し、マーブルの交代作用を引き起こした証拠である。本研究ではダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩中の Si 過剰チタン石が H_2O に富む流体環境で生成したことを示した。 H_2O 流体が TiO_2 を運ぶ媒体である。 H_2O に富む流体は片麻岩中の Ti を溶かし込み、周囲の岩石へと浸透し、交代作用を引き起こした。その結果、ダイヤモンドを含まない岩石中の Si 過剰チタン石やダイヤモンドを含む岩石中のルチルが生成した。

ザクロ石—単斜輝石岩は最大 1714 ppmw の全岩含水量を含む。ザクロ石—単斜輝石岩の原岩の含 Al_2O_3 珪質石灰岩に含まれている粘土鉱物などに含まれる水はマントル深部に達する前に脱水してしまうため、この全岩含水量を原岩起源の水では説明することはできない。ザクロ石—単斜輝石岩に含まれるこの相当量の水は、沈み込んだ片麻岩によって運ばれ、深さ 200 km 以深での脱水によって放出された水である。深さ 200 km 以深で片麻岩の脱水によって放出された流体は周囲の岩石（例えば、珪質石灰岩）中へと浸透する。この流体の浸透によって含 Al_2O_3 珪質石灰岩はザクロ石—単斜輝石岩へと変化する。浸透した流体

の相当量は、ザクロ石—単斜輝石岩中のザクロ石と単斜輝石中へ OH 基とサブミクロンサイズの流体包有物として取り込まれる。沈み込んだ片麻岩から原岩の珪質石灰岩への H₂O の移動とザクロ石—単斜輝石岩形成による H₂O の貯留は、沈み込むスラブ内部での水を運ぶ媒体の入れ替わりを示唆している。ザクロ石—単斜輝石岩の全岩含水量は微量ではあるが、ザクロ石—単斜輝石岩は広い P-T 安定領域持つため、深さ 200 km 以深へと水を運ぶ媒体として無視することはできない。ザクロ石—単斜輝石岩の上部マントル深部での安定領域は、同様のザクロ石—単斜輝石の鉱物組み合わせを持つエクロジャイトの安定領域から推定すると、少なくとも深さ 400 km である (e.g., Irifune *et al.*, 1986; Irifune and Ringwood, 1987; Yasuda *et al.*, 1994; Ono and Yasuda, 1996; Okamoto and Maruyama, 2004)。したがって、スラブの沈み込みがさらに続けば、ザクロ石—単斜輝石岩に含まれる相当量の水は少なくとも深さ 400 km まで運ばれる。

以上述べてきたように、従来の“沈み込みスラブ内超高压交代変成作用 (*Intraslab UHP metasomatism*)”モデルに沈み込み物質としてカルクシリケイト岩を加えたことで、片麻岩起源の流体の生成、生成流体の周囲への岩石への浸透、沈み込み炭酸塩岩および珪質炭酸塩岩中での脱 CO₂ 反応と交代作用後の生成物の違い、流体に溶存し沈み込み物質中を移動した成分、そして、沈み込み地殻物質中での片麻岩からザクロ石—単斜輝石岩への H₂O を運ぶ媒体の変化が明らかになった。本研究で示した修正モデルは天然の岩石からの研究結果に基づいて実証的に示された。本モデルによって従来漠然としていた沈み込み物質内部で生じる水の挙動と交代作用が精密化され、統合的に説明された意義は大きい。

第 5 章 アメリカ合衆国コロラド高原 Garnet Ridge に産する “含水 Na-ザクロ石” —超高压条件下でのマントル交代作用の産物—

5-1 コロラド高原 Garnet Ridge

Garnet Ridge は、コロラド高原アリゾナ州北部に位置する、ジュラ系サマービル層とブラフ砂岩層から成る北東—南西方向に連なる峰とその周囲の地域である (Switzer, 1975)(Fig. 5-1). コロラド高原中央部にはナバホ火山地域があり、漸新世の火山岩頸や岩脈とアルカリに富む苦鉄質、超苦鉄質岩の多様な貫入岩が集中している (Roden *et al.*, 1979; Semken, 2003). 一連のナバホ火山地域のマグマの活動に関連したキンバーライトが約 30 Ma に Garnet Ridge を貫いた (Smith *et al.*, 2004)(Fig. 5-2). このダイアトリームによってマントル起源のザクロ石捕獲結晶やザクロ石の集合体 (ガーネタイト), ザクロ石を含む捕獲岩 (例えば, ローソン石エクロジャイト)がもたらされ, Garnet Ridge に露出するカーメル層とエントラータ砂岩層の上に散乱した (Watson and Morton, 1969; Helmstaedt and Schulze, 1988; Usui *et al.*, 2003, 2006, 2007)(Fig. 5-3). 本研究では当地域に産するパイロープ捕獲結晶を用いた.

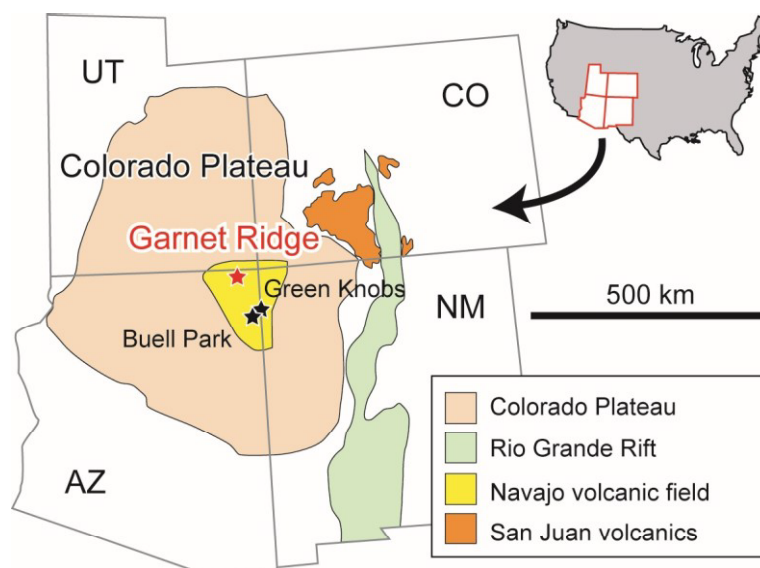


Fig. 5-1. コロラド高原 Garnet Ridge の位置 (Smith *et al.*, 2004 に加筆)



Fig. 5-2. Garnet Ridge の写真. 赤矢印は峰を貫いたダイアトリームの位置を示す.



Fig. 5-3. Garnet Ridge に産するザクロ石捕獲結晶とザクロ石を含んだ捕獲岩. (a)パイロープ捕獲結晶, (b)巨晶ザクロ石とザクロ石の集合体, (c)フェラロンプレート起源のエクロジャイト, (d)地殻起源のザクロ石を含んだ交代岩.

5-2 Garnet Ridge に産するパイロープ捕獲結晶

Garnet Ridge に産するパイロープは、赤色、赤褐色、紫色を呈する、または、不透明な直径 5~25 mm の自形から半自形結晶として産する。本研究ではこれらのパイロープ結晶を、その主要化学組成から 2 つのグループ (Group A, Group B) に分けた (Table 5-1)。

Group A, Cr-rich pyrope は赤色から紫色を呈する (Fig. 5-4a)。ザクロ石の組成は、Prp₆₇₋₇₄, Alm₁₃₋₁₈, Grs₇₋₁₁ (mol%) である (Tables 5-1, 5-2)。Cr₂O₃ の含有量は 1.0 から 6.4 wt% である。ザクロ石の紫色は Cr₂O₃ の含有量と相関があり、Cr₂O₃ の含有量が増加するにつれて紫色が濃くなる傾向が認められた。一つの粒子内での化学組成の不均質は認められなかった。このザクロ石は、ルチル、イルメナイト、crichtonite [(Sr, Ca, K, Na)(Cr, Fe²⁺, Fe³⁺, Ti, V³⁺, Zr, Mg)₂₁(O,OH)₃₈], carmichaelite [(Ti, Cr, Fe)O_{2-x}(OH)_x], クロムスピネルの離溶ラメラを含んでいる。ラメラ組織を示さないカンラン石, 単斜輝石, 斜方輝石の包有物が認められる。また、ドロマイト, マグネサイト, 角閃石, フロゴパイト, ルチル, リン灰石, クロムスピネルからなる球状の多相包有物も含まれている。

Group B, Cr-poor pyrope は Cr に乏しく (<2 wt% Cr₂O₃), 粒子ごとに化学組成の多様性を示す (Prp₄₉₋₇₆, Alm₁₃₋₃₈, Grs₆₋₂₆) (Figs. 5-4, 5-5; Tables 5-1, 5-2)。Group B の中には Group A のザクロ石と Mg-Fe-Ca 成分比において重なる粒子もあるが、Group B は Ca と Fe に富む傾向があり、より広い化学組成範囲を示す。Group B のザクロ石は、離溶相の種類と含有量から 4 つのサブグループ (Subgroup B₁, B₂, B₃, B₄) に分けられる。すべてのサブグループはイルメナイトのラメラを含んでいるが、他の離溶相はサブグループ間で異なっている。

Subgroup B₁, amphibole lamella type (Prp₄₉₋₆₆, Alm₁₈₋₂₈, Grs₁₆₋₂₆) は赤褐色を呈する結晶として産する (Fig. 5-4; Tables 5-1, 5-2)。このザクロ石は角閃石, ルチル, イルメナイト, 稀に, srilankite [(Ti, Zr)O₂], リン灰石, crichtonite の離溶ラメラを含む。これらの離溶相は、複数の細粒鉱物 (長さ 20~300 μm) から構成される針状結晶 (長さ最大 1 mm) として母晶のザクロ石全体に含まれている。比較的粗粒の離溶相は、細粒離溶相が欠如する数から数 10 μm の幅の細粒離溶相が欠如する領域 (depletion halos) に囲まれていることがある。稀に緑泥石包有物が認められる。

Subgroup B₂, ilmenite lamella only type (Prp₄₉₋₆₈, Alm₂₀₋₃₈, Grs₁₂₋₁₉; 0.4~2.5 wt% Cr₂O₃) は赤色から赤褐色の結晶として産し、イルメナイトの離溶ラメラを含む (Fig. 5-4; Tables 5-1, 5-2)。イルメナイト以外の離溶相は認められない。カンラ

ン石，斜方輝石，単斜輝石の包有物が含まれている．気相，液相 (H_2O)，固相 (ルチル，緑泥石，方解石，重晶石)からなる多相包有物が認められる．

Subgroup B₃, dense lamellae type (Prp₅₄₋₇₂, Alm₁₈₋₃₃, Grs₁₂₋₁₅; <1 wt% Cr₂O₃)は，ルチル，角閃石，イルメナイト，稀に，単斜輝石，リン灰石，srilankite の離溶ラメラを多量に含んでいるため，肉眼では黒色または不透明である (Fig. 5-4; Tables 5-1, 5-2)．母晶のザクロ石中で，曲面状に配列した炭酸塩鉱物 (マグネサイトとドロマイト)包有物がしばしば認められる．離溶した単斜輝石は，ルチル，イルメナイト，srilankite，リン灰石，角閃石を伴って長針状 (約 300 x 10 μm)，短針状 (約 50 x 10 μm)，粗粒柱状 (約 75 x 50 μm)，細粒柱状 (約 25 x 20 μm)の混成ラメラとして産する．これらの離溶した単斜輝石の多様な産状は単一粒子中で見られる．これらの単斜輝石の離溶は超高压下でのメジャライト成分 ($\text{Mg}_3\text{MgSiSi}_3\text{O}_{12}$)の証拠である (例えば，Moore and Gurney, 1985)．離溶した単斜輝石の化学組成は Na を含んだディオプサイドからオンファス輝石 (Di_{68-77} ; 2.4 ~ 4.7 wt% Na_2O)である．離溶した単斜輝石は単一のザクロ石粒子中では均質な化学組成を持つが，異なるザクロ石粒子では異なる化学組成を示す．この離溶した単斜輝石の化学組成の多様性は，離溶以前の母晶のザクロ石の化学組成 (例えば，過剰 Si, Mg, Fe, Na)の粒子ごとの違いを反映している．

Subgroup B₄, clinopyroxene-amphibole lamellae type (Prp₆₁₋₇₆, Alm₁₃₋₂₇, Grs₆₋₁₁)は淡褐色を呈する粒子として産し，単斜輝石，角閃石，ルチル，稀にイルメナイトの離溶ラメラを含んでいる (Fig. 5-4; Tables 5-1, 5-2)．これらの離溶相の種類は Subgroup B₃ 中のものと酷似しているが，離溶量が Subgroup B₃ よりも低い．単斜輝石と角閃石の離溶は Subgroup B₄ ザクロ石粒子の中心部に生じる傾向にあり，幅約 200 μm の離溶相を含まない薄い周縁部が離溶ラメラを含む中央部分を取り囲んでいる．離溶した単斜輝石は針状 (約 180 x 25 μm)，と短柱状 (約 75 x 50 μm)の粒子として産し，しばしばルチル，イルメナイト，角閃石と混成ラメラを形成する．離溶した単斜輝石の化学組成は，Na を含んだディオプサイドからオンファス輝石 (Di_{60-85} ; 1.4 ~ 5.3 wt% Na_2O)である．

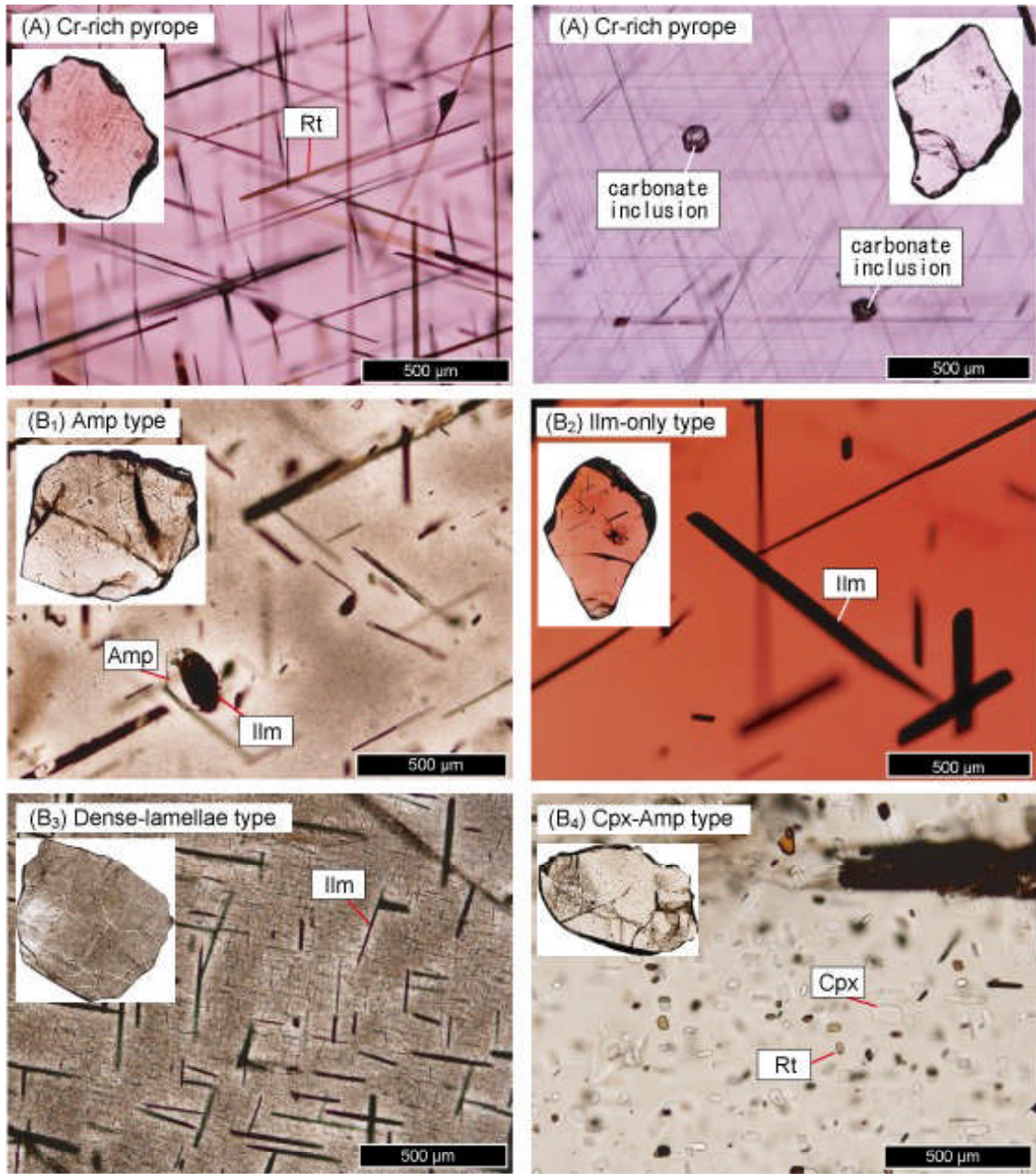


Fig. 5-4. Group A: Cr-rich pyrope garnet と Group B: Cr-poor pyrope の 4 つのサブグループの顕微鏡写真. Group A: Cr-rich pyrope, B₁: amphibole lamella type, B₂: ilmenite lamella type, B₃: dense lamellae type, B₄: clinopyroxene and amphibole lamellae type

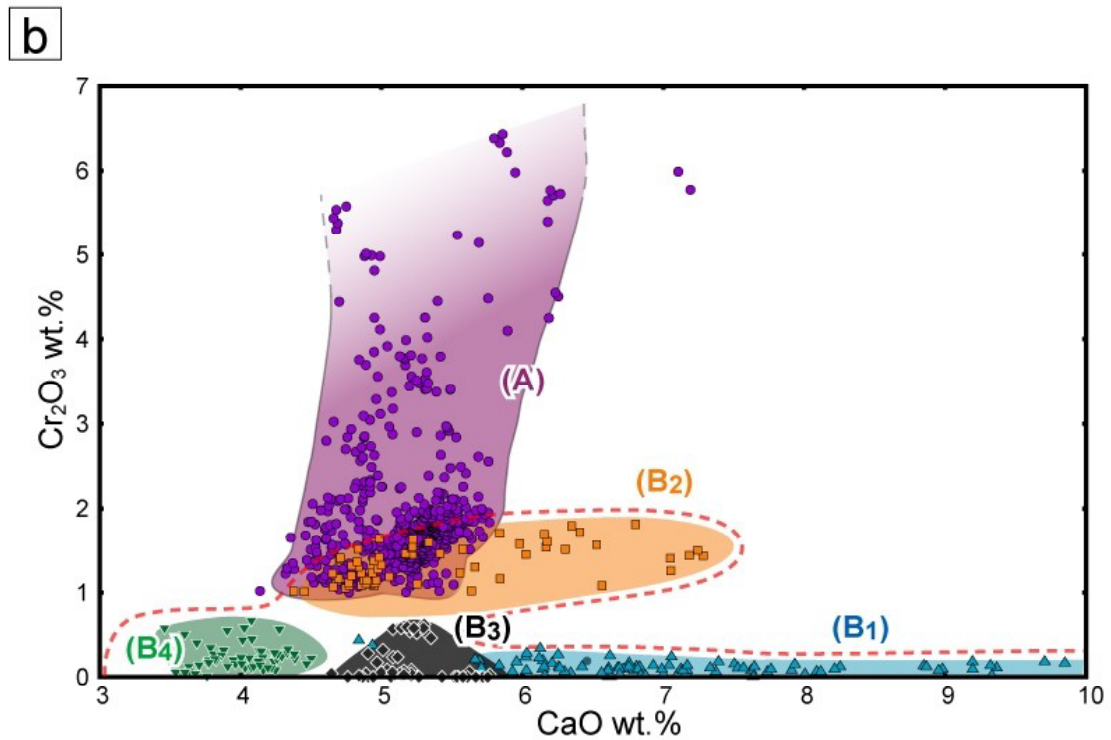
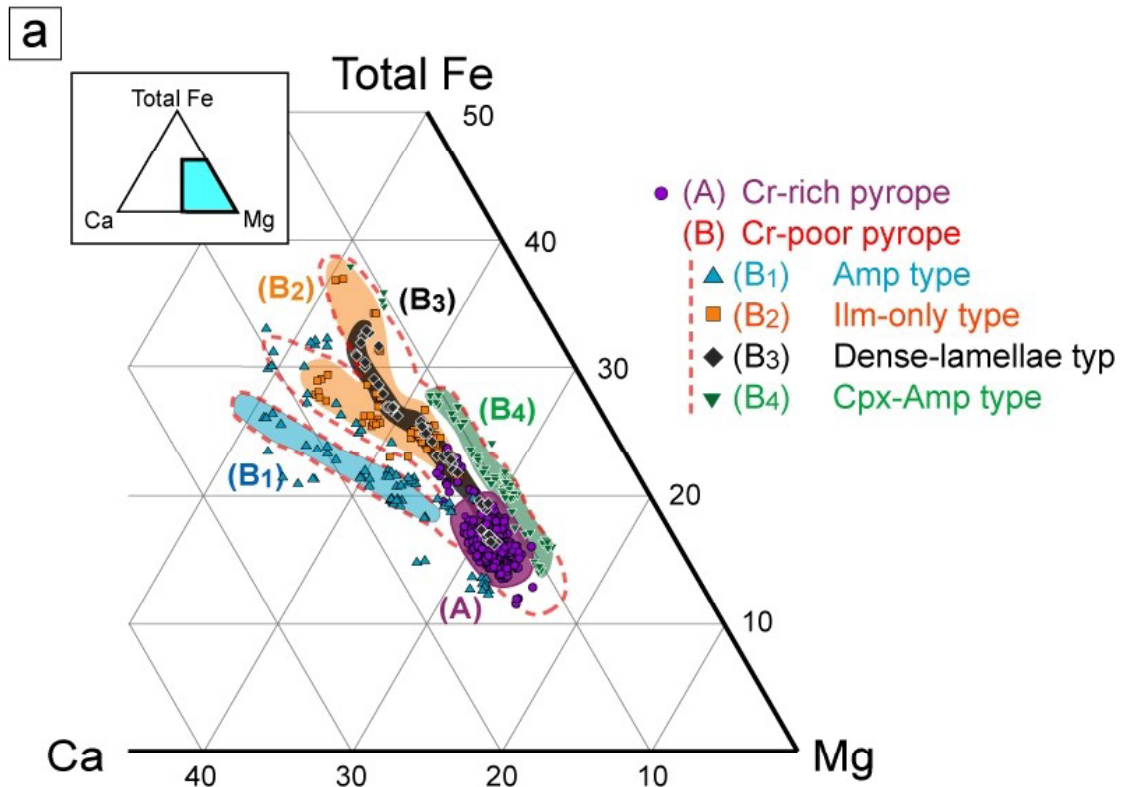


Fig. 5-5. Group A と Subgroup B₁, B₂, B₃, B₄ のザクロ石の化学組成. Ca-Mg-Fe 組成三角形 (a) と CaO vs Cr₂O₃ ダイアグラム (b)へのプロット.

Table 5-2. Garnet Ridge 産パイロープの代表的な化学組成

	(A) Cr-rich pyrope	(B) Cr-poor pyrope			
		B ₁ Amp	B ₂ Ilm-only	B ₃ Dense-lamellae	B ₄ Cpx-Amp
SiO ₂	41.91	42.24	41.02	41.32	40.40
TiO ₂	0.09	0.05	0.14	0.10	0.06
Al ₂ O ₃	22.30	23.36	21.66	23.01	22.72
Cr ₂ O ₃	1.71	0.13	1.46	0.01	0.04
FeO*	8.80	9.26	13.82	14.49	19.7
MnO	0.36	0.38	0.54	0.41	0.45
MgO	19.31	18.75	15.81	15.85	13.33
CaO	5.43	5.99	5.43	4.93	3.41
Na ₂ O	0.02	0.02	0.03	0.05	0.05
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	99.92	100.18	99.91	100.17	100.15
Number of cations on the basis of 12 oxygen					
Si	3.000	3.009	3.007	3.007	3.001
Ti	0.005	0.003	0.008	0.006	0.003
Al	1.881	1.961	1.871	1.974	1.989
Cr	0.097	0.008	0.085	0.001	0.002
Fe ³⁺	0.019	0.023	0.034	0.016	0.004
Fe ²⁺	0.498	0.517	0.797	0.857	1.218
Mn	0.022	0.023	0.034	0.025	0.029
Mg	2.060	1.991	1.728	1.719	1.476
Ca	0.416	0.457	0.426	0.384	0.271
Na	0.002	0.002	0.004	0.007	0.006
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	7.999	7.994	7.992	7.996	8.001

* Total Fe as FeO

5-3 ザクロ石中の離溶角閃石

離溶角閃石は、Subgroups B₁, B₃, B₄ ザクロ石中に含まれる (Table 5-1). ザクロ石中での離溶角閃石の産状は、(1)角閃石単一相からなる六角形または菱形の角柱状または平板状結晶、(2)他の離溶相と混成の針状または葉片状結晶、として産する. これらのラメラの産状は母晶のザクロ石の結晶方位{111}に対応した4方位に配列する. この離溶角閃石ラメラの方位は、Song *et al.* (2005)が最初に報告した離溶角閃石ラメラの方位と一致する.

Subgroup B₁, amamphibole lamella type ザクロ石中では、角閃石のみからなる角柱または平板状結晶は、粗粒結晶 (約 80 x 20 μm)と細粒結晶 (約 20 x 10 μm)として産する. 角閃石を含む長針状または粗粒葉片状粒子 (約 50 x 15 μm)と短針状または細粒葉片状粒子 (約 25 x 10 μm)は、ルチル、イルメナイト、srilankite、リン灰石を伴う.

Subgroup B₃, dense lamellae type ザクロ石中では、離溶角閃石は長針状粒子 (約 400 x 10 μm)と短針状粒子 (約 70 x 15 μm)として産し、ルチル、イルメナイト、srilankite、リン灰石、単斜輝石を伴っている.

Subgroup B₄, clinopyroxene and amphibole lamellae type ザクロ石中では、離溶角閃石は角柱または平板状角閃石結晶 (約 80 x 30 μm)と、多相からなる針状または葉片状粒子 (約 400 x 20 μm)として産し、その産状は Subgroup B₁ と B₃ のザクロ石中の粗粒ラメラと酷似している. 細粒の角閃石を含む離溶ラメラは Subgroup B₄ 中では極めて稀である.

離溶角閃石はレーザーラマン分光法を用いて同定された (Fig. 5-6). Subgroup B₁ ザクロ石中では、角柱または平板状粒子と多相針状または葉片状粒子の分析を行い、235, 670, 3708 cm⁻¹に角閃石の明瞭なラマンピークを得た. Subgroup B₃ ザクロ石中のすべての産状の角閃石から 227, 659, 3708 cm⁻¹にラマンピークを得た. Subgroup B₄ ザクロ石中では、粗粒の角柱または平板状角閃石と角閃石を含む針状または葉片状粒子を分析し、角閃石のラマンピーク 225, 672, 3710 cm⁻¹が得られた.

ザクロ石中の離溶角閃石と他の離溶相分布を調べるために、研磨表面でのラマン分析を行い、二次元でラマン強度マップを得た (Fig. 5-7). 角閃石は粗粒の混成針状または葉片状粒子として産し、ルチルとイルメナイトと連晶をしている様子が明らかになった. この連晶組織は、角閃石、ルチル、イルメナイトが同一ステージで母晶のザクロ石から離溶したことを示唆している.

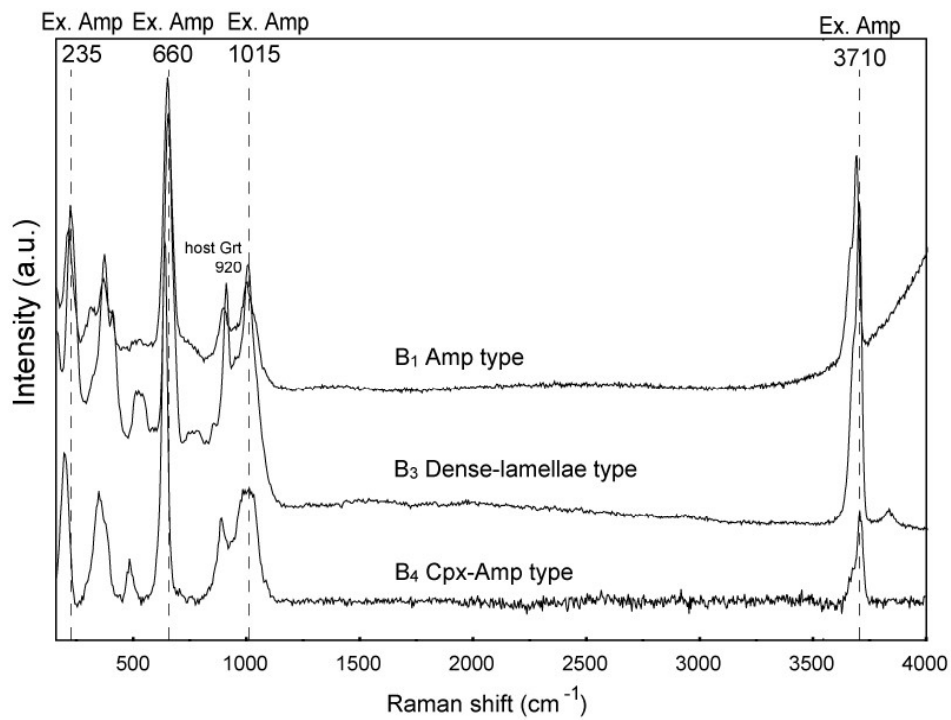


Fig. 5-6. Subgroups: B₁ (amphibole lamella type), B₃ (dense lamellae type), B₄ (clinopyroxene-amphibole lamellae type)のパイロープ中に含まる離溶角閃石の代表的なラマンスペクトル

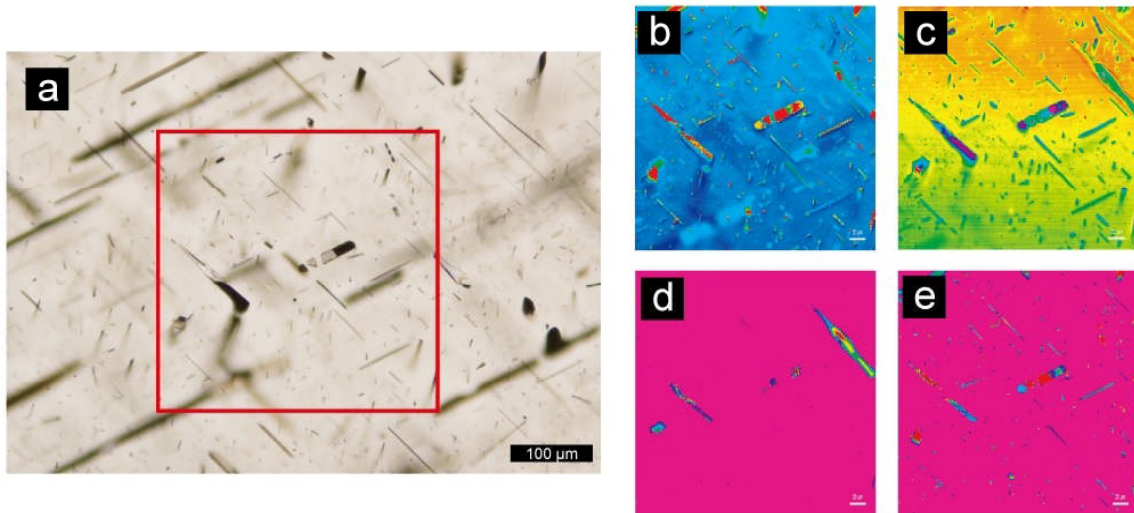
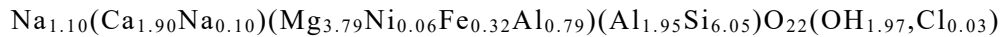


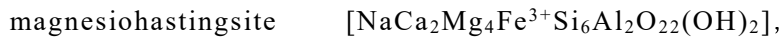
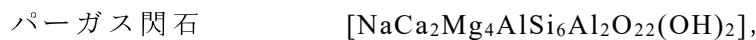
Fig. 5-7. Subgroup B₃ dense lamellae type 中の離溶相の分布. (a)顕微鏡写真 (単ポーラ), 赤い四角で囲まれた領域でラマンマッピングを行った. (b)ラマンシフト全波数領域 (155~4845 cm⁻¹)の積分強度, (c)母晶のパイロープのラマンバンド (波数領域: 904~926 cm⁻¹), (d)角閃石の OH 基のラマンバンド(波数領域: 3671~3720 cm⁻¹), (e)離溶した Ti を含む相 (ルチル+イルメナイト)のラマンバンド(波数領域: 743~776 cm⁻¹).

離溶角閃石 (長辺 >10 μm)の化学組成を EPMA-WDS を用いて測定した (Table 5-3). 離溶角閃石は, 1つのザクロ石中では均質な化学組成を持つが, 同じサブグループに属していたとしても異なるザクロ石では化学組成が異なる.

Subgroup B₁ ザクロ石中の離溶角閃石は (酸素原子 23 個に対し)最大で 1.2 atoms per formula unit (apfu)の Na を含んでいる. Subgroup B₁ ザクロ石中の離溶角閃石の組成式は,



である. この化学組成は,

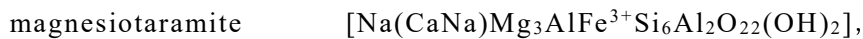


の固溶体である. Leake *et al.* (1997)による角閃石族の分類に従うと, パーガス閃石に分類される.

Subgroup B₃ 中の離溶角閃石は 1.0~1.6 apfu の Na を含んでいる. 代表的な組成式は,

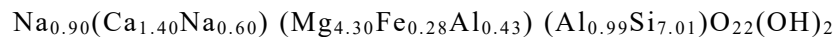


である. この組成式は

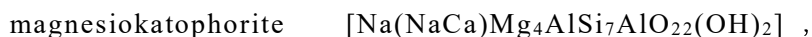


とパーガス閃石との固溶体である.

Subgroup B₄ 中の離溶角閃石は, Subgroup B₁ と B₃ 中のものと比較して多くの Si を含んでいる (7.01~7.09 apfu). 代表的な組成式は,



である. この組成式は



の固溶体である. これらの角閃石の固溶体はパーガス閃石 (酸素原子 23 個に対して Si 6 apfu)と比較して Si 含有量が高いのが特徴である. Na 含有量は Subgroup B₁ と B₃ 中のものと大きな差はない.

Table 5-3. Subgroups: B₁ (amphibole lamella type), B₃ (dense lamellae type), B₄ (clinopyroxene-amphibole lamellae type) パイロープに含まれる離溶角閃石の代表的な化学組成

	B ₁		B ₃		B ₄	
SiO ₂	43.58	42.98	43.90	43.62	50.24	50.51
TiO ₂	0.35	0.33	1.09	0.97	0.23	0.19
Al ₂ O ₃	16.13	16.38	18.25	16.71	8.65	8.93
Cr ₂ O ₃	0.12	0.14	0.07	0.00	0.19	0.16
FeO	2.21	2.49	3.97	3.75	2.40	2.38
CaO	12.64	12.37	9.33	11.54	9.37	9.12
MnO	0.03	0.00	0.03	0.02	0.00	0.02
MgO	18.00	18.12	15.71	17.18	20.67	20.48
NiO	0.76	0.38	0.36	0.34	0.13	0.09
Na ₂ O	4.26	3.84	5.62	3.81	5.55	5.35
K ₂ O	0.01	0.00	0.02	0.00	0.31	0.30
Cl	0.10	0.02	0.00	0.00	0.02	0.04
Total	98.18	97.05	98.36	97.94	97.77	97.57
Number of cations based on 23 oxygen						
Si	6.137	6.104	6.145	6.142	7.006	7.039
Ti	0.037	0.036	0.115	0.103	0.024	0.020
Al	2.677	2.742	3.011	2.774	1.422	1.467
Cr	0.013	0.016	0.008	0.000	0.021	0.018
Fe ²⁺	0.260	0.296	0.465	0.442	0.280	0.277
Ca	1.907	1.882	1.399	1.741	1.400	1.362
Mg	3.778	3.836	3.278	3.606	4.297	4.254
Mn	0.003	0.000	0.004	0.002	0.000	0.002
Ni	0.087	0.044	0.041	0.038	0.014	0.010
Na	1.163	1.057	1.525	1.040	1.501	1.446
K	0.001	0.000	0.004	0.000	0.054	0.053
Total	16.064	16.011	15.995	15.889	16.023	15.955
Cl	0.024	0.005	0.000	0.000	0.004	0.009

* Total Fe as FeO

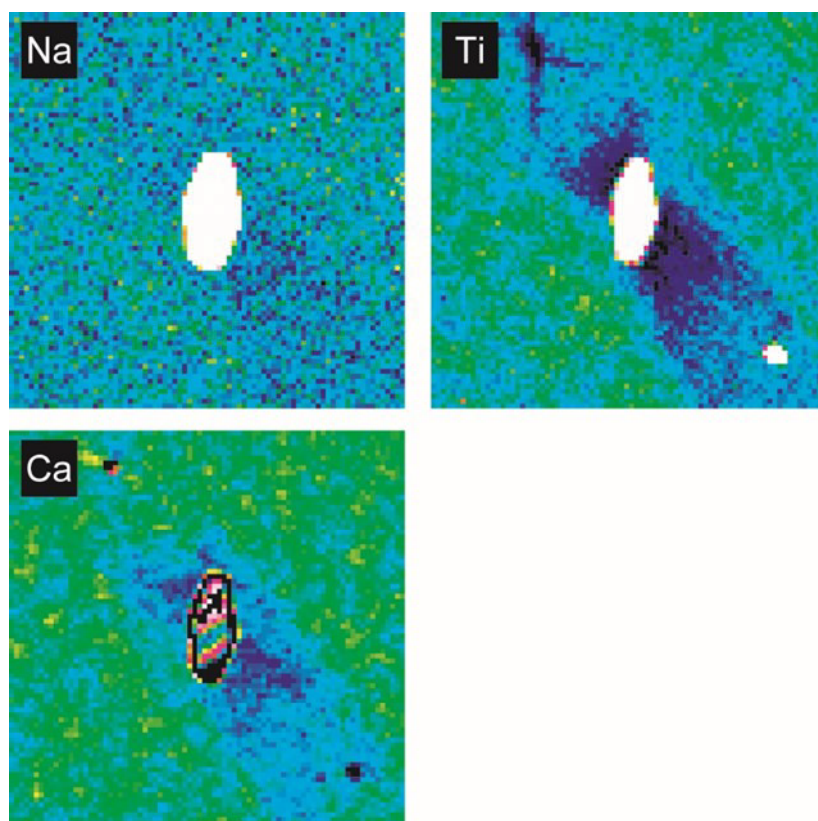


Fig. 5-8. Subgroup B₃ dense lamellae type パイロープ中の角閃石の離溶組織の X-線強度分布 (Na-K α , Ti-K α , Ca-K α). 離溶角閃石の周囲のパイロープでは, Na, Ti, Ca が相対的に少ない枯渇パターンが見られた.

離溶角閃石とその周囲のザクロ石の X 線元素マップを, Subgroup B₁ ザクロ石から得た. Ca, Ti, Na では, 角閃石の粒子に近接する母晶のザクロ石の部分で不均質が認められた (Fig. 5-8). これらの元素の不均質な分布は母晶のザクロ石から角閃石が離溶することによってできた枯渇パターンである.

5-4 パイロープ捕獲結晶中の水

パイロープ中の水の定量

パイロープの含水量は, 第 2 章で示したをランベルトベールの法則 (the Beer-Lambert law) を用いて求めた. 赤外吸収帯の面積吸光強度は 3000~3700 cm⁻¹ の範囲の積分吸光強度を用いた. 赤外吸収係数は Katayama *et al.* (2006) の 8770 L/mol/cm² を使用し, 鉱物の密度にはパイロープの密度 3.67 g/cm³ (Deer *et al.*,

1992)を用いた。結晶方位係数は使用していない。

本研究のザクロ石の含水量の定量分析の誤差を見積もった。ザクロ石に用いた赤外吸収係数は Katayama *et al.* (2006)によって 5.8 %の相対誤差が与えられている。赤外吸収係数，試料の厚さ，曲線回帰，試料の密度の誤差からガウスの誤差伝播 (the Gaussian error propagation)を用いて相対誤差を見積もった。その結果，最も条件の良い分析 (OH 基に富む，厚い試料，ベースラインが平坦)の場合の相対誤差 (1σ)は 8 %，最も悪い条件 (OH 基に乏しい，薄い試料，ベースラインが平坦ではない)の場合の相対誤差は 14 %である。

パイロープ結晶の赤外吸収スペクトル

Group A, Cr-rich pyrope の母晶のザクロ石の赤外吸収スペクトルは 3575 cm^{-1} に主要な吸収帯と $3660\sim 3680\text{ cm}^{-1}$ に弱い吸収帯を示す (Fig. 5-9; Table 5-4)。 3575 cm^{-1} の主要な吸収帯は，Aines and Rossman (1984a)によって報告されたパイロープの構造中に含まれる OH 基による吸収帯と一致する。稀に， 3300 cm^{-1} 起因する幅の狭い吸収帯が認められた。これはルチル中の OH 基に起因する吸収帯である。

Group B, Cr-poor pyrope の母晶のザクロ石から得られた赤外吸収スペクトルは， 3575 cm^{-1} に主要な吸収帯と $3660\sim 3680\text{ cm}^{-1}$ に比較的弱い吸収帯を持つ。これらの吸収帯はパイロープの構造中に含まれる OH 基に起因する (Fig. 5-9; Table 5-4; Aines and Rossman, 1984a)。これらの赤外吸収帯は Group A のザクロ石の OH による吸収帯と酷似している。Subgroups B₁ と B₂ 中で 3400 cm^{-1} 付近に幅広い吸収帯がしばしば認められる。この幅広い吸収帯は流体包有物中の H₂O 分子に起因する吸収帯である (e.g., Libowitzky and Rossman, 1997)。Subgroup B₁, B₃, B₄ ザクロ石中では， 3710 cm^{-1} 付近に幅の狭い吸収帯が表れることがある。角閃石中の OH に起因する吸収帯である。

各サブグループの母晶のパイロープ中に含まれる OH 基の量は，(A) 検出限界 (約 1 ppmw)以下から 115 ppmw H₂O，(B₁) 3~42 ppmw H₂O，(B₂) 27, 101 ppmw H₂O (分析 2 粒子)，(B₃) 4~10 ppmw H₂O，(B₄) 2 ppmw H₂O (分析 1 粒子)である (Fig. 5-10)。角閃石の離溶ラメラを含むサブグループ (Subgroups B₁, B₃, B₄)のザクロ石は離溶角閃石を含まないグループ (Group A, Subgroup B₂)のザクロ石と比較して OH 基の含有量が低い傾向にある (Fig. 5-10)。また，Group A 中では，ルチルの離溶ラメラを含む粒子は OH 基を多く含む傾向にある (Fig. 5-10)。

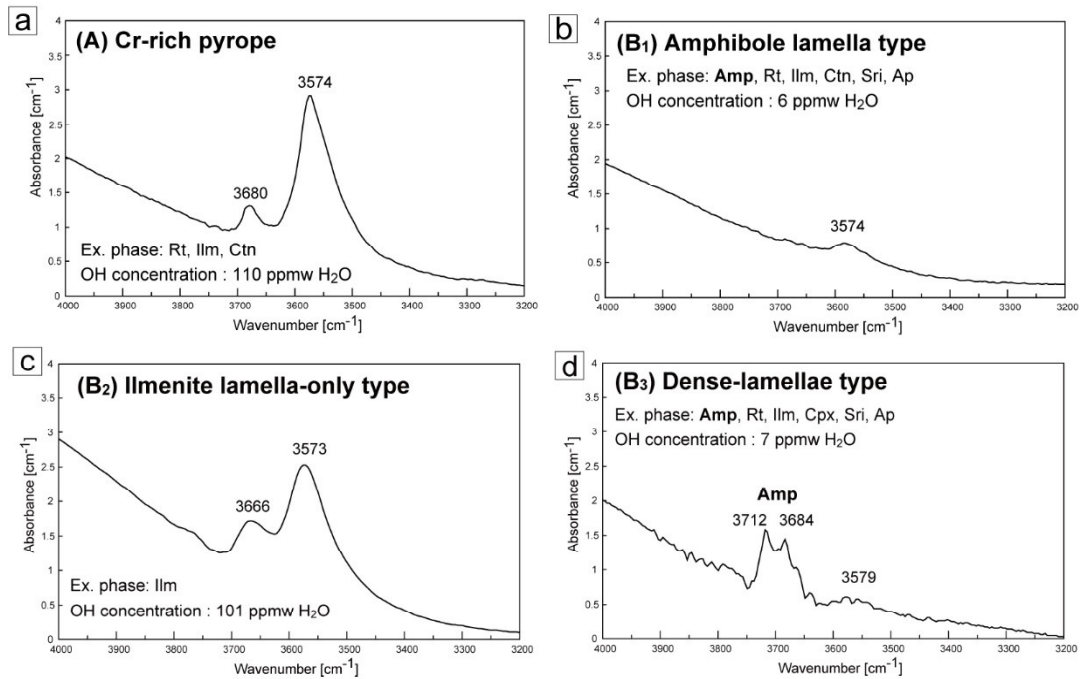


Fig. 5-9. 両面研磨片を用いて測定した Group A (a)と Subgroup B₁ (b), B₂ (c), B₃ (d)パイロープの代表的な赤外吸収スペクトル. Subgroup B₃の赤外吸収スペクトルは 3685 と 3710 cm⁻¹ 付近に離溶角閃石の OH 基に起因する赤外吸収帯を示す.

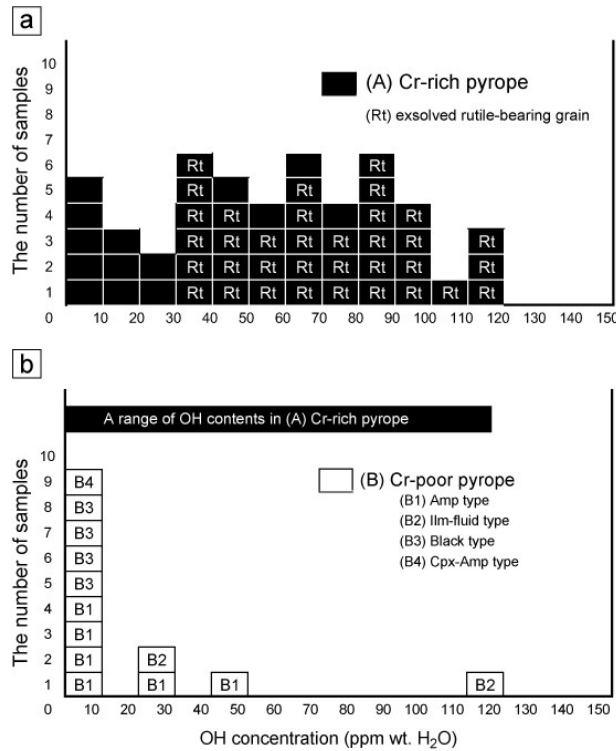


Fig. 5-10. Group A, Cr-rich pyrope (a)と Group B, Cr-poor pyrope (b)の OH 基含有量. Group A パイロープ中ではルチルの離溶ラメラを含んでいる粒子は OH 基含有量が多い. Group B パイロープ石中では角閃石の離溶を含む B₁, B₃, B₄ザクロ石は OH 基含有量が少ない.

Table 5-4. Garnet Ridge 産パイロロプの化学組成と micro-FTIR 法の分析値

Classification	sample no.	Chemical compositions				Micro-FTIR analysis			OH contents (ppmw)
		PYP (mol%)	CaO (wt%)	Cr ₂ O ₃ (wt%)	Band positions (cm ⁻¹)	Int. Abs.* (cm ⁻¹)			
A	Cr-rich pyrope	69	5.5	2.2	3573	41.3	24		
A	Cr-rich pyrope	70	5.5	2.3	3678	83.7	48		
A	Cr-rich pyrope	70	4.9	2.8	3678	164.9	95		
A	Cr-rich pyrope	69	5.3	5.1	3673	136.8	78		
A	Cr-rich pyrope	69	5.2	2.3	3680	60.3	35		
A	Cr-rich pyrope	67	5.1	2.3	3675	201.0	115		
B ₁	Amp type	59	7.6	0.0	3575	41.5	24		
B ₁	Amp type	49	7.6	0.0	3674	73.3	42		
B ₁	Amp type	65	7.3	0.1	3574	10.7	6		
B ₁	Amp type	62	7.0	0.1	3569	4.8	3		
B ₂	Ilm-only type	57	5.6	1.8	3666	176.7	101		
B ₂	Ilm-only type	60	6.3	1.8	3653	46.9	27		
B ₃	Dense-lamellae type	0909B_BI3_1	4.6	0.3	3680	6.7	4		
B ₃	Dense-lamellae type	0909B_BI3_2	5.3	0.4	3718 _(Amp)	17.2	10		
B ₃	Dense-lamellae type	0909B_BI3_3	5.1	0.3	3572	7.5	4		
B ₃	Dense-lamellae type	0909B_BI3_4	5.1	1.0	3712 _(Amp) 3684 _(Amp)	12.4	7		
B ₄	Cpx-Amp type	S3_Br1	4.8	0.5	3569	4.0	2		

* Integrated absorbance of OH bands of garnet host

5-5 パイロープ結晶の母岩の推定

化学組成と包有物に基づいた、キンバーライトおよびランプロファイア中のザクロ石捕獲結晶の分類とその起源に関する研究は長年行われてきた (e.g., Dawson and Stephens, 1975; Danchin and Wyatt, 1979; Schulze, 2003; Grütter *et al.*, 2004). Schulze (2003)はこれまでに報告されたキンバーライトに含まれる超苦鉄質捕獲岩中のザクロ石の化学組成をまとめ、ザクロ石中の $Mg/(Mg + Fe)$ と $Ca/(Ca + Mg)$ に基づいて、マントル起源のザクロ石と地殻起源のザクロ石を区別する方法を提案している. Schulze (2003)の結果に基づくと、化学組成範囲が $Mg/(Mg + Fe) = 0.5 \sim 1$ と $Ca/(Ca + Mg) = 0.1 \sim 0.9$ に入るものはマントル起源である. Schulze (2003)の基準に基づくと、本研究の Group A ザクロ石の化学組成 [$Mg/(Mg + Fe) = 0.79 \sim 0.85$, $Ca/(Ca + Mg) = 0.09 \sim 0.14$] と Group B の化学組成 [$Mg/(Mg + Fe) = 0.56 \sim 0.85$, $Ca/(Ca + Mg) = 0.08 \sim 0.65$] はマントル起源を示している.

Grütter *et al.* (2004)はマントル起源のザクロ石中の Mg, Ca, Fe, Cr, Ti の含有量を用いて、ザクロ石をその母岩について 13 タイプに分類した. Grütter *et al.* (2004, Fig. 7 の CaO vs Cr_2O_3 ダイアグラムを参照されたい)の分類に基づくと、本研究の Group A ザクロ石化学組成 (Prp₆₇₋₇₄, 4~6 wt% CaO, 最大 6.4 wt% Cr_2O_3) はレルゾライトまたは Fe に富む輝石岩のザクロ石の化学組成と一致する. Group A ザクロ石の包有物の組み合わせは、カンラン石—斜方輝石—単斜輝石であり、それぞれの頻度は同程度である (Table 5-1). これらの証拠から、Group A ザクロ石はレルゾライトまたはカンラン石ウェブステライト起源である.

Group B ザクロ石の化学組成は、Group A と比較して、低い Cr 含有量と、Mg と Ca の含有量で多様性が見られる (Fig. 5-5). Subgroup B₁ ザクロ石 (Prp₄₉₋₆₆, 5~10 wt% CaO, 最大 0.5 wt% Cr_2O_3) と B₃ ザクロ石 (Prp₅₄₋₇₂, 4~6 wt% CaO, 最大 1 wt% Cr_2O_3) は、輝石岩類 (e.g., マントルエクロジャイト, 輝石岩, ウェブステライト) または Ca に乏しい輝石岩中のザクロ石の化学組成と一致する. Subgroups B₁ と B₃ ザクロ石中の包有物はオンファス輝石から Na を含むディオプサイドである. カンラン石や斜方輝石の包有物は認められない (Table 5-1). これらの特徴から、Subgroups B₁ と B₃ ザクロ石の母岩はエクロジャイトである. このエクロジャイトは同地域に産するファラロンプレート起源のエクロジャイトとは化学組成が大きく異なっており、ファラロンプレート起源のエクロジャイトではない. ファラロンプレート以前に沈み込んだ海洋地殻がマントルカンラン岩との相互作用 (マントル交代作用) を被った結果、化学組成が大きく変化し、マントルのレルゾライト質ザクロ石に近い化学組成を持ったと考えら

れる。

Subgroup B₄ ザクロ石は、Subgroups B₁ と B₃ のザクロ石と比較して、Ca と Cr に乏しい (Prp₆₁₋₇₆, 3~4 wt% CaO, 最大 0.6 wt% Cr₂O₃)。Subgroup B₄ ザクロ石の化学組成は Ca に乏しい輝石岩と一致する (Grütter *et al.*, 2004)。また、このザクロ石はカンラン石と斜方輝石の包有物を含んでいるが、単斜輝石包有物は認められない。この包有物組み合わせに加え、Ca と Cr に乏しい化学組成から Subgroup B₄ ザクロ石はザクロ石を含んだカンラン石斜方輝石岩またはハルツバージャイト起源である。

Subgroup B₂ ザクロ石は、Subgroups B₁, B₃, B₄ ザクロ石よりも Cr 含有量が有意に高い (Prp₄₉₋₆₈, 4~7.5 wt% CaO, 1~2 wt% Cr₂O₃)。この化学組成は、Grütter *et al.* (2004) の Fe に富む輝石岩のザクロ石の化学組成と一致する。Subgroup B₂ ザクロ石中の包有物は、カンラン石、斜方輝石、単斜輝石と流体包有物である (Table 5-1)。これらの証拠から、Subgroup B₂ ザクロ石の母岩は含水化したレルゾライトまたはカンラン石ウェブステライトである。

Garnet Ridge に産するザクロ石の中で Group A が最も産出頻度の高いザクロ石であり、レルゾライトまたはウェブステライトがコロラド高原下のマントルでザクロ石を含む主な岩相であると考えられる。Group A ザクロ石は Mg-Fe-Ca の含有量において極めて均質な化学組成をもつが、Group B ザクロ石の各々のサブグループの化学組成には多様性が認められる (Fig. 5-5)。Group B に分類されるザクロ石の中のいくつかは、Group A と同程度の Mg-Fe-Ca の含有量を持っているが、Group B のザクロ石の多くは、Group A の Mg-Fe-Ca の含有量よりも Ca または Fe に富む化学組成を持つ。Group B の Ca と Fe 含有量の大きな変化量は、Mg-Fe-Ca の組成三角図において Group A ザクロ石の組成から Ca と Fe に富む方向へ直線的に変化しているように見える (Fig. 5-11)。一般的にこのような直線的な化学量の変化は、二つの性質の異なるものの混合を示している。つまり、Group A (典型的なレルゾライトもしくはカンラン石—ウェブステライト起源) のザクロ石は初生的なザクロ石で、Garnet Ridge に産するザクロ石の中で Mg に富む端成分と見做すことができる。Ca と Fe に富む方向への化学組成の変化はレルゾライトもしくはカンラン石ウェブステライトと Ca と Fe に富む流体による交代作用の産物であろう。また、Group A ザクロ石からは最大 115 ppmw と Group B 中からは最大 101 ppmw の OH 基が検出された。これらのザクロ石中の OH 基は、マントル交代作用が H₂O に富む流体によって引き起こされたことを示している。Group B の化学組成の変化は H₂O に富む流体が媒体となり生じたマントル交代作用によって引き起こされた結果である。

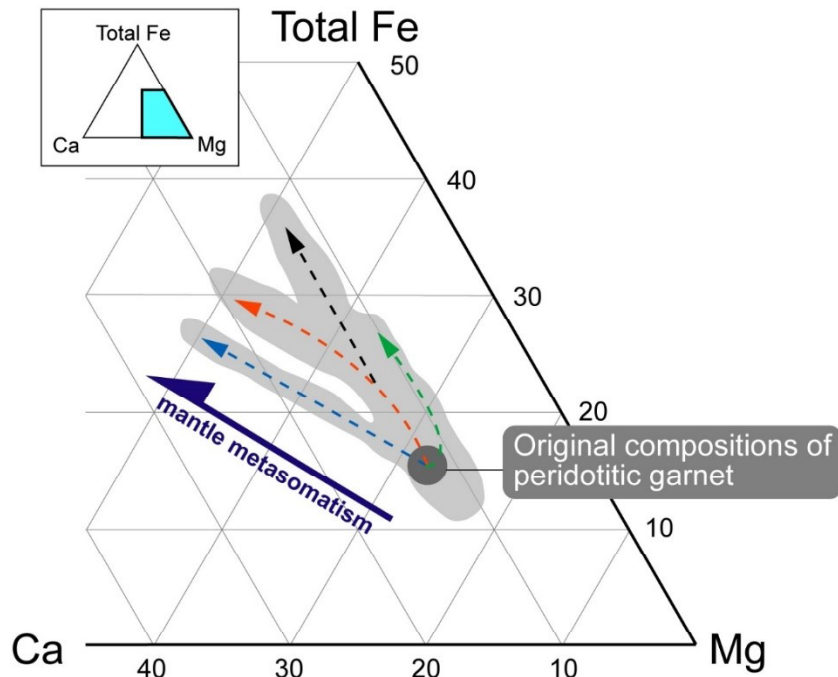
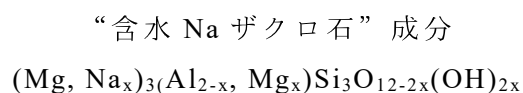


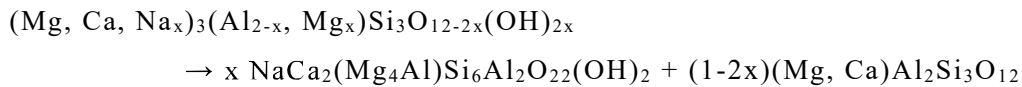
Fig. 5-11. マントル深度における交代作用によるザクロ石の化学組成の変化の模式図．濃灰色の領域はマントル交代作用の原岩の Group A: Cr-rich pyrope の化学組成を示す．淡灰色の領域は Group B: Cr-poor pyrope の化学組成範囲を示す．矢印は交代作用時の Group B ザクロ石の化学組成変化を示す．

5-6 角閃石の離溶以前の Na と OH を含むザクロ石

ザクロ石中の離溶角閃石の報告は極めて稀で、これまでに中国、北部チベットの北部ツァイダム（柴達木, Qaidam）産のザクロ石中にみられる離溶角閃石の一例のみである（Song *et al.*, 2005）. Garnet Ridge 産のザクロ石中の離溶角閃石は、Na（酸素原子 23 個に対して最大で 1.6 apfu）を含んでおり、化学組成はパーガス閃石 $[\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{AlSi}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ に近似される．角閃石の離溶以前のザクロ石の化学組成は角閃石の離溶を生じるのに必要な化学組成（固溶体）を満たす必要がある．母晶のパイロープと離溶したパーガス閃石の化学組成に基づくと、離溶以前のザクロ石の化学組成として考えられるのは



である．この組成を持つザクロ石は、次のような反応によって分解した．



パーガス閃石の安定圧力条件は 3 GPa 以下であり (Green, 1973), “含水 Na ザクロ石” の分解とパーガス閃石の離溶が生じた条件は 3 GPa 以下の比較的低下条件である. Na と OH 基はザクロ石中の微量成分であるが, 超高压下ではザクロ石に固溶されうる成分である (e.g., Irifune *et al.*, 1986; Bell and Rossman, 1992a). 天然での Na に富むザクロ石は, キンバーライト起源のダイヤモンドの包有物から, 1.08 wt% Na₂O を含んだメージャライトから最初に報告された (Moore and Gurney, 1985). 現在まで, Na に富むザクロ石の産出は, 超高压変成岩とキンバーライトからのダイヤモンド中の包有物に限られる (Sobolev and Lavrent'ev, 1971; Bishop *et al.*, 1978; Enami *et al.*, 1995; Song *et al.*, 2005). これまでの超高压実験で, Na は超高压条件下で過剰な Si, Ti, P など共にザクロ石の構造へ固溶されうることを示されている. Na-Si (Na₂MgSi₅O₁₂; Gasparik, 1989; Bobrev *et al.*, 2008), Na-Ti (Na₂CaTi₂Si₃O₁₂; Ringwood and Lovering, 1970), Na-P (Na₃Al₂P₃O₁₂; Burnet *et al.*, 2006). 本研究で示した “含水 Na ザクロ石” はこれまで超高压実験では報告されていない成分であり, Na を含む含水ザクロ石は超高压条件下で生じる新たなザクロ石成分である可能性がある.

Na を含むザクロ石の安定領域に関する研究はいくつか存在する. 例えば, Ringwood and Lovering (1970) は Na を含むザクロ石を最初に合成し, 単斜輝石とイルメナイト (2:3) の混合物からの Na を含むザクロ石 (1.2 wt% Na₂O) の合成最低圧力条件を 1000 °C で 105 kbar と結論づけた. また, Gasparik (1989) が行った超高压実験では, Na に富むメージャライト (En₄₂Di₉Jd₄₉) を 133 kbar, 1650 °C で合成した. また, Jd < 60 mol% の出発物質の条件では, Na を含むザクロ石の合成には 140 kbar (1500 °C) 以上の圧力条件が必要であることが明らかにした. Bobrev *et al.* (2008) の行った Mg₃Al₂Si₃O₁₂-Na₂MgSi₅O₁₂ 系での超高压実験では, 1.52 wt% Na₂O (6 mol% Na₂MgSi₅O₁₂) を含むザクロ石が 8.5 GPa, 1760 °C の条件で合成され, ザクロ石の構造への Na の固溶は圧力の上昇に伴って増加することを示した. また, 彼らの実験では, 温度上昇に伴ってザクロ石への Na の固溶度が低下することが明らかになった. “含水 Na ザクロ石” に関する実験データは存在しないため, その安定条件は不明である. Na を含む非含水ザクロ石の実験的に定められた安定条件と地球深部起源の Na を含むザクロ石の産出を考えると, “含水 Na ザクロ石” は少なくとも超高压条件下で安定なザクロ石であると考えられる.

“含水 Na ザクロ石” の生成条件を, Subgroup B₄, clinopyroxene-amphibole lamellae type 中の離溶角閃石と共存する Na を含む単斜輝石 (最大 5.3 wt% Na₂O)

の離容量から見積もった。ザクロ石中の単斜輝石の離溶ラメラは、離溶する以前のザクロ石中での過剰の Si (メージャライト)成分の分解によって生じる (e.g., Moore and Gurney, 1985; Van Roermund *et al.*, 2001)。本研究のザクロ石での離溶角閃石と単斜輝石の共存は、Na, OH 基, 過剰 Si 成分が超高压条件下でザクロ石中に溶け込んでいたことを示している。ザクロ石の生成条件を見積もるために、Subgroup B₄ ザクロ石の代表的な領域で、単斜輝石ラメラと母晶のザクロ石の面積分率と化学組成を基に、離溶以前のザクロ石の過剰 Si 成分を見積もった。離溶相と母晶のザクロ石のモードは 1 mm x 1 mm の領域での元素マッピングから見積もった。この領域での単斜輝石ラメラの面積分率は 1.7 area% に達する。このザクロ石中の過剰の Si 含有量は 酸素 12 原子に対し 0.017 apfu と見積もられる。過剰 Si を含んだザクロ石中では、電荷バランスをザクロ石中の 6 配位の 3 価の Al と 2 価の陽イオン (M²⁺), 例えば Mg とをペア置換反応することで保たれる (Ringwood, 1967)。したがって、前述の Subgroup B₄ ザクロ石の 6 配位サイトの酸素原子 12 個に対し M²⁺_{0.017}Al_{1.966}Si_{0.017} apfu で満たされていた。Gasparik (1989)は CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系での超高压実験を行い、圧力の上昇に伴い、メージャライト成分が増加し、ザクロ石中の Al が減少することを示した。彼の実験に従うと、Al_{1.966} apfu を含むザクロ石は 8 GPa (1000 °C), 7 GPa (1200 °C), 6 GPa (1400 °C)で安定である。この実験結果は、本研究の“含水 Na-ザクロ石”が深さ 200~250 km のマントル深度で生成したことを示しており、アセノスフェア起源であることを示唆している (Condie, 2005; O'Reilly and Griffin, 2006)。

微量の OH 基はキンバーライト中の捕獲岩・捕獲結晶や超高压変成岩として産するザクロ石中から報告されている。例えば、マントル起源のパイロープ中から 2~163 ppmw (Matsyuk *et al.*, 1998), 大別山超高压変成帯産のエクロジャイト中のザクロ石から 92~1735 ppmw (Xia *et al.*, 2005), 第 2, 3 章で示した Kokchetav 超高压変成帯産のザクロ石—単斜輝石岩中のザクロ石から最大で 1727 ppmw などの報告がある。上部マントルの OH 基の貯留相としてザクロ石は重要な鉱物である。いくつかの超高压実験はザクロ石の OH 基の固溶度の圧力依存性を示している。Lu and Keppler (1997)は、パイロープ中の OH の固溶度は、10 GPa 以下では圧力の増加に伴い、73.5 ppmw (15 kbar, 1000 °C)から 198.9 ppmw (10 GPa, 1000 °C)に上昇することを示した。Withers *et al.* (1998)は、パイロープの OH 固溶度は 6 GPa 以下では圧力の増加に伴い、140 ppmw (2 GPa, 1000 °C)から 960 ppmw (6 GPa, 1000 °C)に増加するが、その後 13 GPa までに 0 ppmw に減少する。Withers *et al.* (1998)の実験結果は、7 GPa 以上の圧力条件で Lu and Keppler (1997)の結果と異なるように思えるが、どちらの場合でもパイロープの OH の固溶度は 6 GPa までは圧力の上昇と共に上昇する。本研究では、

Group A ザクロ石の OH 基含有量は検出限界(<1 ppmw)以下から 115 ppmw の範囲である。これらの Group A ザクロ石の OH 基含有量は他の地域に産するキンバーライトに捕獲されたマントル起源のパイロープの OH 基含有量，例えば，シベリアプラットフォームのキンバーライトパイプ中に見られるマントルザクロ石中の OH 基含有量 2 ppmw 以下から 163 ppmw (Matsyuk *et al.*, 1998)と，南アフリカの 18 箇所キンバーライトパイプに産する大陸下部リソスフェア起源のザクロ石中の OH 基含有量の 1 ppmw 以下から 135 ppmw (Bell and Rossman 1992b)と調和的である。一方，角閃石の離溶を含むザクロ石，Subgroups B₁ (3～42 ppmw)，B₃ (4～10 ppmw)，B₄ (2 ppmw)は，Group A (最大 115 ppmw)と角閃石の離溶を伴わない Subgroup B₂ (27, 101 ppmw)と比較して有意に OH 基含有量が低い。これらの角閃石を含むザクロ石の低い OH 基含有量は，角閃石の離溶時に母晶のザクロ石から失われ，離溶相へと OH 基が移動した結果と解釈される。

5-7 “含水 Na-ザクロ石”の生成条件

Na は上部マントルでは微量元素の 1 つである。上部マントルのカンラン岩の平均組成 (パイロライト, pyrolite)の Na 含有量は Ringwood (1975)によって 0.4 wt% Na₂O 以下と見積もられている。Bishop *et al.* (1978)は，アフリカのキンバーライトのガーネットレルズライト捕獲岩中で Na に富む単斜輝石 (2.01～4.66 wt% Na₂O)，Na に乏しい斜方輝石 (0.053～0.181 wt% Na₂O)，カンラン石 (0～0.013 wt% Na₂O)と共存する Na に乏しいザクロ石 (0.017～0.038 wt% Na₂O)を報告した。これは，上部マントルの条件では Na はザクロ石よりも単斜輝石に分配されることを示している。したがって，Na に富むザクロ石の生成には単斜輝石と共生しないことが重要な条件の 1 つである。本研究で記載した“含水 Na-ザクロ石” (Subgroups B₁, B₃, B₄)中のラメラ組織を呈さない包有物に基づく (Table 5-1)，Subgroup B₄ は単斜輝石と共存せずに生成した。一方，Subgroups B₁ と B₃ 中ではザクロ石中では捕獲起源の単斜輝石包有物が認められる (Table 5-1)。これらのザクロ石の生成時には単斜輝石が共存していた。Na に富むザクロ石の生成に重要なもう 1 つの条件は，上部マントル中で局所的な Na の濃集であろう。単斜輝石と共存する条件で生成した Subgroups B₁ と B₃ ザクロ石は，Na がすべて単斜輝石に固溶しきらないほど高濃度に Na を含む環境中で生成した。

本研究結果から，“含水 Na-ザクロ石”の生成条件は以下のように推定される。(1)深さ 200～250 km のアセノスフェア，(2)カンラン石斜方輝石岩，ハルツバージャイト，エクロジャイト質の母岩，(3)揮発性成分に富むマントル交代変成条

件, (4)Na に富む環境. Mg-Fe-Ca 三角形における“含水 Na-ザクロ石”の化学組成領域は, 交代作用以前の初生的ザクロ石がレルゾライト質ザクロ石に典型的な Mg に富む化学組成を持っていたことを示唆している (Fig. 5-11). これらの事実から, “含水 Na-ザクロ石”は, Na に富む H₂O 流体の浸透によって生成した典型的なマントルレルゾライト/ウェブステライトの交代作用の結果としての輝石岩中で生成したと結論付けられる. Na に富む H₂O 流体の最も考える起源は, 上部マントルに沈み込んだ海洋プレートである. 海洋地殻の Na 含有量 (2~3 wt% Na₂O; Sun *et al.*, 1979)は, 典型的なマントルパイロライト中のもの (0.4 wt% Na₂O; Shido *et al.*, 1971)よりも高い. また, 海嶺で海洋地殻が生成するときの海洋底変成作用の間に, 海洋地殻と海洋プレートのサブリソスフェリックマントルは水に富むと考えられている. H₂O 含有量は, 初生的な海洋地殻の<1 wt% (Poli and Schmidt, 1995)から含水海洋地殻の最大 5 wt% (Peacock, 1993)にまで増加する. このような含水化した Na に富む海洋地殻がマントル深部へと沈み込み, 上部マントルの深度での“含水 Na-ザクロ石”の形成に関与した.

沈み込んだ含水海洋プレートは, 蛇紋石, ローソン石, 角閃石類, 雲母類などの含水相の分解によりだんだんと脱水し, その結果として, 上部マントル深部で水に富む流体が放出される (e.g., Poli and Schmidt, 1995; Katayama *et al.*, 2006). 含水海洋地殻から放出された流体は Na を溶かし込む (Manning, 1998). そのような Na に富む H₂O 流体は, 深さ 200 km 以上で, 沈み込んだ海洋地殻の上部に横たわるマントルカンラン岩中を浸透し, 初生的なマントルレルゾライトやウェブステライト (本研究における Group A ザクロ石の母岩)の交代作用を引き起こした. “含水 Na-ザクロ石”は, Na に富む H₂O 流体とマントルレルゾライトやウェブステライトの間での相互作用により生成した.

Garnet Ridge でキンバーライトの噴火が生じた少なくとも 30 Ma (Smith *et al.*, 2004)までは, 北米大陸の西海岸から低角度で沈み込んだファラロンプレート (Farallon Plate)がコロラド高原の下部にまで達していたと考えられている (Coney and Reynolds, 1977; Bunge and Grand, 2000). では, そのファラロンプレートが, コロラド高原下でマントルカンラン岩の交代作用を引き起こした Na に富む H₂O 流体の起源なのだろうか. Usui *et al.* (2003)の岩石学的, 地質年代学的に基づく研究に従うと, 30 Ma のキンバーライトの噴火の直前, ファラロンプレートの海洋地殻は深度 100~150 km (3~5 GPa; 560~700 °C)に存在していた. もしファラロンプレートがコロラド高原下で脱水を起こしたとしても, ファラロンプレートから放出された Na に富む流体は上部の浅いマントルへと立ち上っていく (Schulze *et al.*, 2015). そのような浅いマントル条件 (100 km 以浅)では, パーガス閃石が, “含水 Na-ザクロ石”よりも安定的な Na を含む含水

相である (Green, 1973). したがって, ファラロンプレートの脱水は, “含水 Na-ザクロ石” を生成した Na に富む水流体の起源ではない. 本研究で見積もった Subgroup B₄ ザクロ石の生成深度 200~250 km に従うと, “含水 Na-ザクロ石” は深さ 200 km 以深で生成したため, “含水 Na-ザクロ石” は低角に沈み込んだファラロンプレート下のアセノスフェアマントルで生成した. つまり, アセノスフェアでマントル交代作用を引き起こした Na に富む水流体の考え得る起源は, ファラロンプレートの沈み込み以前に沈み込んだ海洋地殻である.

第 6 章 アメリカ合衆国コロラド高原に産する カンラン石捕獲結晶中のディオプサイドと磁鉄鉱のラメラ —含水リングウッドタイトの証拠—

6-1 コロラド高原 Buell Park と Green Knobs

Buell Park と Green Knobs は、コロラド高原のナバホ火山地域 (Navajo Volcanic Field) のアリゾナ州とニューメキシコ州の州境に位置するダイアトリームである (Fig. 6-1). これらのダイアトリームは 25 Ma のナバホ火山地域のマントル起源の爆発的な火山活動によって生じた (Watson, 1967; Roden *et al.*, 1979 ; Smith *et al.*, 2004). Buell Park ではブエル山を貫いてキンバーライト質タフの爆発的噴火後にさらにミネットが噴火した (Roden and Smith, 1979). Green Knobs は Buell Park の北西 8 km に位置する類似の比較的小さいキンバーライト質のダイアトリームである. Green Knobs のダイアトリームは直径 0.8 km の円状に露出しており, 薄緑色の細粒の角礫岩に覆われている (Smith and Levy, 1976)(Fig. 6-2). 本研究では Buell Park と Green Knobs から採取した基質を伴わないカンラン石捕獲結晶を用いた.

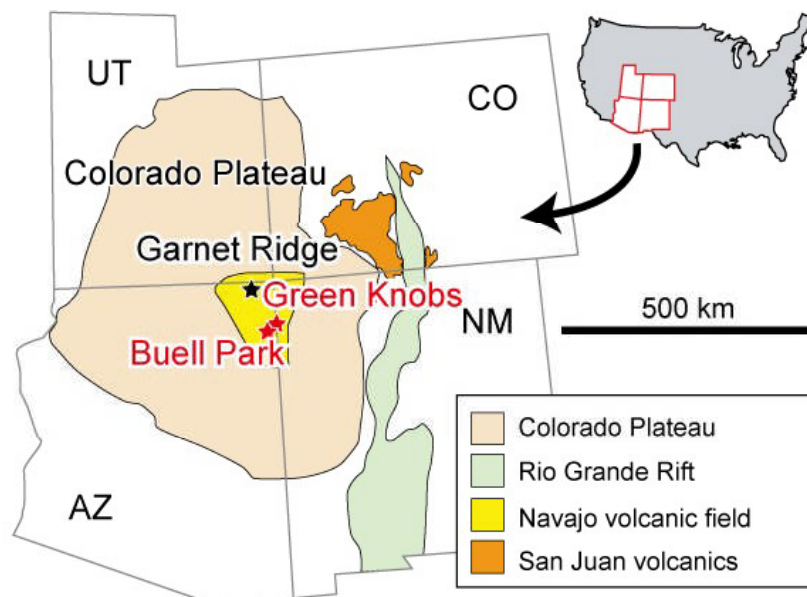


Fig. 6-1. コロラド高原 Buell Park と Green Knobs の位置 (Smith *et al.*, 2004 に加筆).



Fig. 6-2. Green Knobs の写真

6-2 Buell Park と Green Knobs に産するカンラン石捕獲結晶

カンラン石捕獲結晶

Buell Park と Green Knobs から採取されたカンラン石捕獲結晶は、直径 2~3 mm の緑色から黄緑色の結晶として産する (Fig. 6-3). 長柱状または板状の直閃石の包有物 (長さ 約 1 mm) が認められる. Buell Park 産のカンラン石の化学組成はフォルステライト成分 88.9~92.8 mol% の範囲である (Table 6-1). Ni (0.28~0.48 wt% NiO) と Mn (最大 0.18 wt% MnO) を含んでいる. また微量の Ca (最大 0.01 wt% CaO) と Co (最大 0.06 wt% CoO) が検出された. Buell Park 産のカンラン石のフォルステライト成分の頻度分布は、92 mol% 付近にピークがある (Fig. 6-4). Green Knobs 産のカンラン石は 88.7~92.6 mol% のフォルステライト成分を含み、Ni (0.31~0.48 wt% NiO) と Mn (最大 0.21 wt% MnO) を含んでいる. また微量の Ca (最大 0.01 wt% CaO) と Co (最大 0.06 wt% CoO) が検出された. Green Knobs 産のカンラン石のフォルステライト成分の頻度分布は、91~92 mol% 付近にピークもつ幅広い分布を示す (Fig. 6-4).

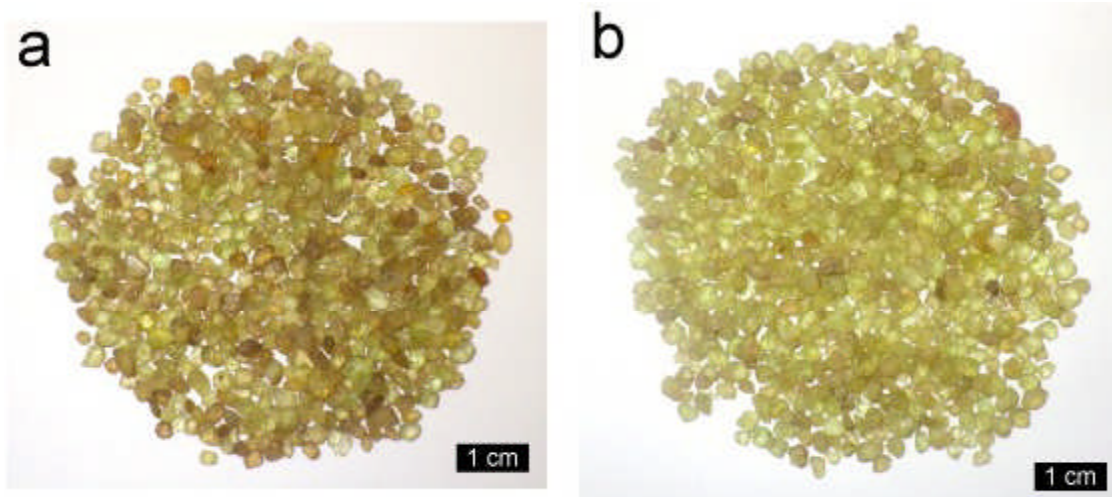


Fig. 6-3. Buell Park (a)と Green Knobs (b)に産するカンラン石捕獲結晶の写真

Table 6-1. Buell Park と Green Knobs 産カンラン石 (母晶)の代表的な化学組成

Locality Sample No.	Buell Park					Green Knobs				
	OL03-2	OL03-12	OL04-2	OL05-6	OL06-5	OL03-3	OL03-15	OL04-4	OL05-2	OL06-5
Lamella	No	No	No	Cpx+Mt	Cpx+Mt	No	No	No	No	Cpx+Mt
SiO ₂	41.23	41.00	41.37	40.81	41.24	40.93	41.10	40.92	40.96	40.81
TiO ₂	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.04	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00
FeO*	7.49	8.62	7.48	9.40	8.49	8.35	8.27	7.71	8.08	9.35
MgO	50.83	49.73	50.86	49.06	50.22	50.00	50.18	50.45	50.36	49.32
CaO	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
MnO	0.14	0.14	0.11	0.13	0.15	0.11	0.14	0.12	0.11	0.12
NiO	0.39	0.37	0.42	0.41	0.34	0.42	0.46	0.42	0.39	0.34
CoO	0.05	0.03	0.05	0.04	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Total	100.16	99.90	100.32	99.87	100.46	99.89	100.21	99.72	99.94	99.99
Number of cations on the basis of oxygen of 4 oxygen										
Si	0.999	1.001	1.001	1.001	1.001	0.999	1.000	0.998	0.998	0.999
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
Fe	0.152	0.176	0.151	0.193	0.172	0.170	0.168	0.157	0.165	0.191
Mg	1.837	1.810	1.835	1.794	1.816	1.819	1.819	1.834	1.829	1.800
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003
Ni	0.008	0.007	0.008	0.008	0.007	0.008	0.009	0.008	0.008	0.007
Co	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	3.000	2.998	2.999	3.000	2.999	3.000	3.000	3.002	3.003	3.000
Fo (mol%)	91.82	90.65	91.87	89.74	90.89	90.95	90.96	91.59	91.24	89.95

Note: *total Fe as FeO.

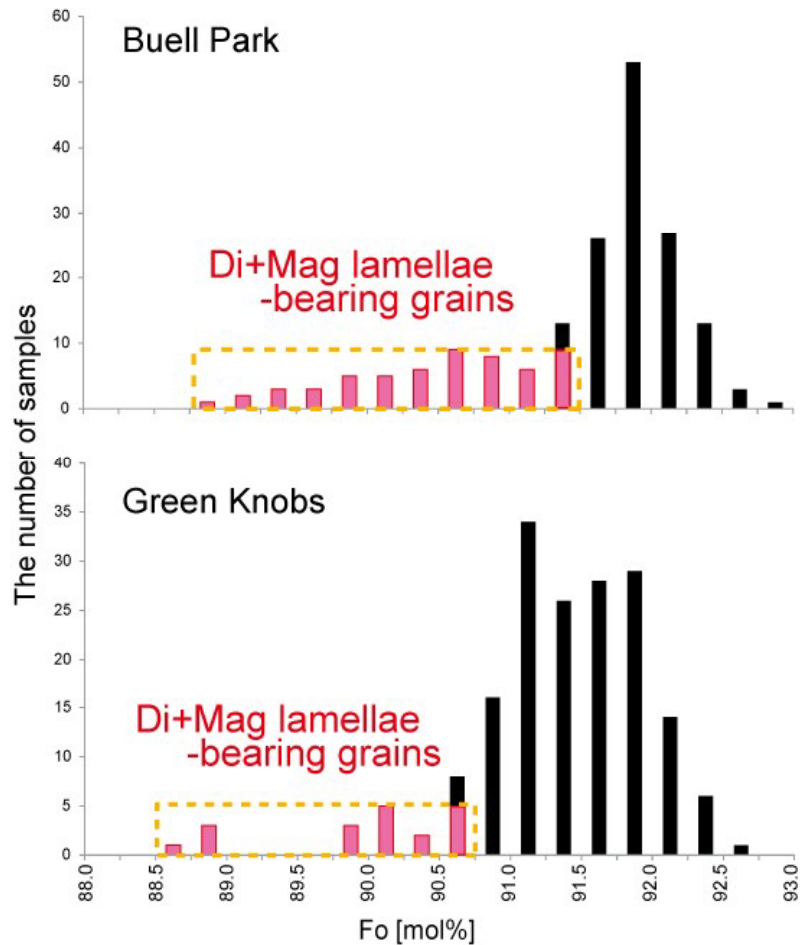


Fig. 6-4. (a)Buell Park と (b)Green Knobs に産するカンラン石結晶のフォルステライト成分の頻度分布. ディオプサイドと磁鉄鉱からなるラメラを含むカンラン石粒子はファヤライト成分に富む ($Fa > 10 \text{ mol\%}$)

カンラン石中のディオプサイドと磁鉄鉱からなるラメラ

ディオプサイドと磁鉄鉱からなるラメラが, Buell Park と Green Knobs 産のカンラン石から見つかった (Fig. 6-5). ラメラのディオプサイドと磁鉄鉱はレーザーラマン分光法を用いて同定された. ディオプサイドのラマンスペクルは, $325, 390, 665, 1015 \text{ cm}^{-1}$ にピークを持つ (Fig. 6-6). 磁鉄鉱ラメラのラマンスペクルは, $210, 570, 710 \text{ cm}^{-1}$ にピークを示す (Fig. 6-6). このラメラは, 針状 (長さ $500 \mu\text{m}$) または板状 (長辺 $200 \mu\text{m}$) を呈する. 針状のラメラは, 大きき数~数 $10 \mu\text{m}$ の細粒なディオプサイドと磁鉄鉱からなり, 母晶のカンラン石の $[001]$ 方向に配列している. 板状のラメラは, 数 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒径の比較的粗粒のディオプサイドと磁鉄鉱からなり, 母晶のカンラン石の (010) 面に平行に配列している.

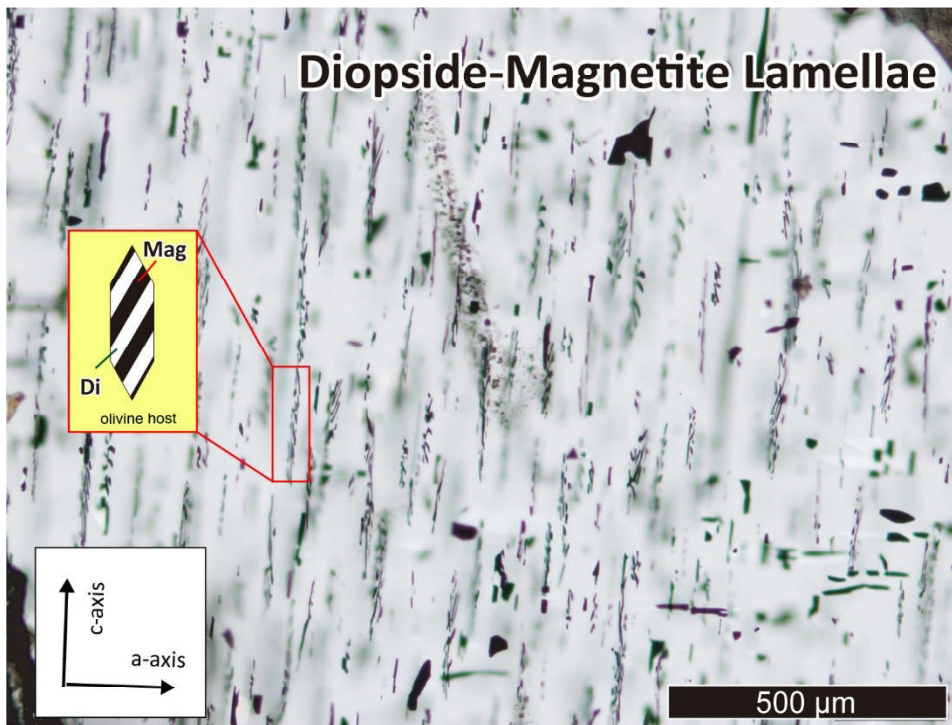


Fig. 6-5. カンラン石捕獲結晶 (試料番号: BP02-3)中のディオプサイドと磁鉄鉱のラメラの偏光顕微鏡写真 (単ポーラ). 針状ラメラの方位がカンラン石のc軸と一致する.

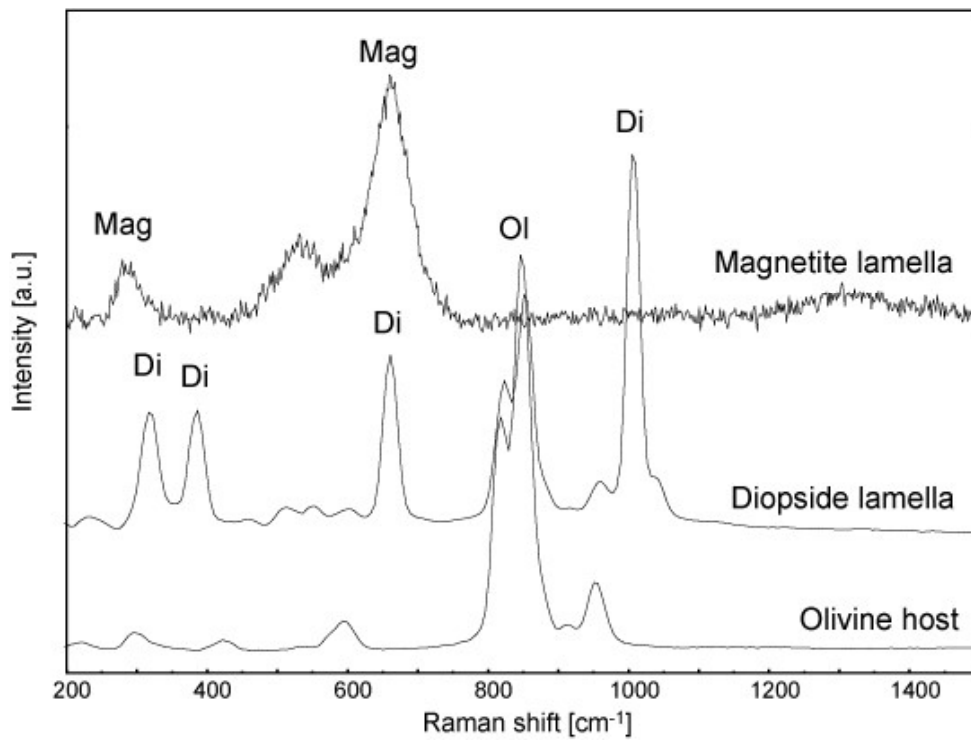


Fig. 6-6. 母晶のカンラン石とディオプサイドと磁鉄鉱のラメラの代表的なラマンスペクトル

ディオプサイドと磁鉄鉱のラメラを含むカンラン石は Fe に富む (フォルステライト成分に乏しい)傾向にあり, Buell Park 産では 88.9~91.5 mol%, Green Knobs 産では 88.5~91.3 mol%のフォルステライト成分を含む (Fig. 6-6). デイオプサイドと磁鉄鉱のラメラを含むカンラン石中の Ni, Mn, Ca, Co などの微量元素の含有量はラメラを含まないカンラン石中と比較して有意の差は見られない. デイオプサイドラメラは, $\text{Di}_{95.4-96.3}$ の化学組成をもつ. 微量の Al (最大 0.6 wt% Al_2O_3), Na (0.1~0.4 wt% Na_2O), Cr (最大 0.4 wt% Cr_2O_3), Mn (最大 0.05 wt% MnO), Ni (最大 0.1 wt% NiO)を含む (Table 6-2). 磁鉄鉱ラメラの Cr 含有量 (5.0~43.0 wt% Cr_2O_3)は多様である. 主に磁鉄鉱の化学組成範囲に含まれ, Cr の多い一部の粒子はクロム鉄鉱の化学組成範囲に含まれる (Table 6-3). これらの磁鉄鉱は微量の Si (0.3~0.8 wt% SiO_2), Ti (最大 0.4 wt% TiO_2), Al (0.4~0.8 wt% Al_2O_3), Mn (最大 0.5 wt% MnO), Ni (0.2~0.9 wt% NiO), Co (0.2 wt% CoO)を含む.

ラメラ中でのディオプサイドと磁鉄鉱の組織を調べるため, ラメラを含むカンラン石の領域でレーザーラマン分光機を用いた平面分析を行った (Fig. 6-7). デイオプサイドと磁鉄鉱は針状ラメラ中で連晶しており, 母晶の [001]方向に配列する針状ポケットでは極めて微細な針状ディオプサイドと磁鉄鉱がシンプレクタイト状に連晶している組織が認められた. 母晶の (010)面に平行に配列した板状ラメラ中では薄板状のディオプサイドと磁鉄鉱が連晶していることが分かった (Fig. 6-7). また, 母晶のカンラン石中に裂隙等は認められない. このラメラ中での磁鉄鉱とディオプサイドの連晶組織は, これらの相がカンラン石中で同時に生成したことを示している.

粒子表面の元素分布を EPMA-WDS を用いて調べた (Fig. 6-8). 母晶のカンラン石中には Mg, Fe, Ca, Si の分布の不均質は認められなかった. Ca はディオプサイドラメラにのみ濃集していた. デイオプサイドラメラと接する周囲のカンラン石中に枯渇ハロなどの特異な元素の分布パターンは認められなかった.

代表的なカンラン石粒子 (試料番号: BP02-3)のラメラの含有量とラメラ中のディオプサイドと磁鉄鉱の割合を, 特性 X 線マッピングから求めた. その結果, カンラン石中に 1.2 vol%のラメラが含まれていた. ラメラ中のディオプサイドと磁鉄鉱の割合は 53~85 vol% (平均 66 vol%), 磁鉄鉱は 15~47 vol% (平均 34 vol%)であった. ラメラ中のディオプサイドと磁鉄鉱の割合から見積もったラメラの平均化学組成は Table 6-4 に示した. ラメラの平均合計 Fe を FeO と換算した含有量は 28 wt%であり, 母晶のカンラン石の FeO 含有量 (8.5~9.5 wt%)よりも有意に多い. ラメラの平均 CaO 含有量は 28.13 wt%に達する.

Table 6-2. Buell Park と Green Knobs 産カンラン石中のディオプサイドラメラの化学組成

Locality Sample no.	Buell Park				Green Knobs
	OL04-9	OL05-1	OL05-2	OL06-5	OL06-3
Wt.%					
SiO ₂	54.34	55.48	55.47	55.24	54.92
TiO ₂	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.67	0.48	0.28	0.35	0.36
Cr ₂ O ₃	0.26	0.10	0.32	0.22	0.20
FeO*	1.45	1.52	1.20	1.21	1.45
MgO	16.77	17.58	17.32	17.46	17.08
CaO	25.39	26.13	26.10	25.81	26.19
MnO	0.06	0.03	0.04	0.06	0.04
NiO	0.03	0.09	0.05	0.07	0.04
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
ZnO	0.04	0.01	0.00	0.01	0.00
Na ₂ O	0.19	0.18	0.18	0.32	0.20
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Total	99.20	101.59	100.98	100.76	100.49
	Number of cations based on 6 oxygen				
Si	1.990	1.985	1.995	1.991	1.989
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.029	0.020	0.012	0.015	0.015
Cr	0.008	0.003	0.009	0.006	0.006
Fe	0.044	0.046	0.036	0.037	0.044
Mg	0.915	0.938	0.928	0.938	0.922
Ca	0.996	1.002	1.006	0.997	1.016
Mn	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001
Ni	0.001	0.003	0.002	0.002	0.001
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.014	0.013	0.013	0.022	0.014
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Total	4.000	4.010	4.001	4.011	4.008
Di (mol%)	95.4	95.4	96.3	96.3	95.5

*total Fe as FeO

Table 6-3. Buell Park 産カンラン石中の磁鉄鉱ラメラの化学組成

Sample No.	OL05-2	OL06-1
SiO ₂	0.10	0.03
TiO ₂	0.41	0.36
Al ₂ O ₃	0.43	0.83
Cr ₂ O ₃	6.57	42.96
FeO*	80.37	45.73
MgO	2.99	4.41
CaO	0.00	0.02
MnO	0.15	0.56
NiO	0.86	0.23
CoO	0.20	0.18
ZnO	0.02	0.17
Na ₂ O	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.01	0.00
Total	92.10	95.47

*total Fe as FeO

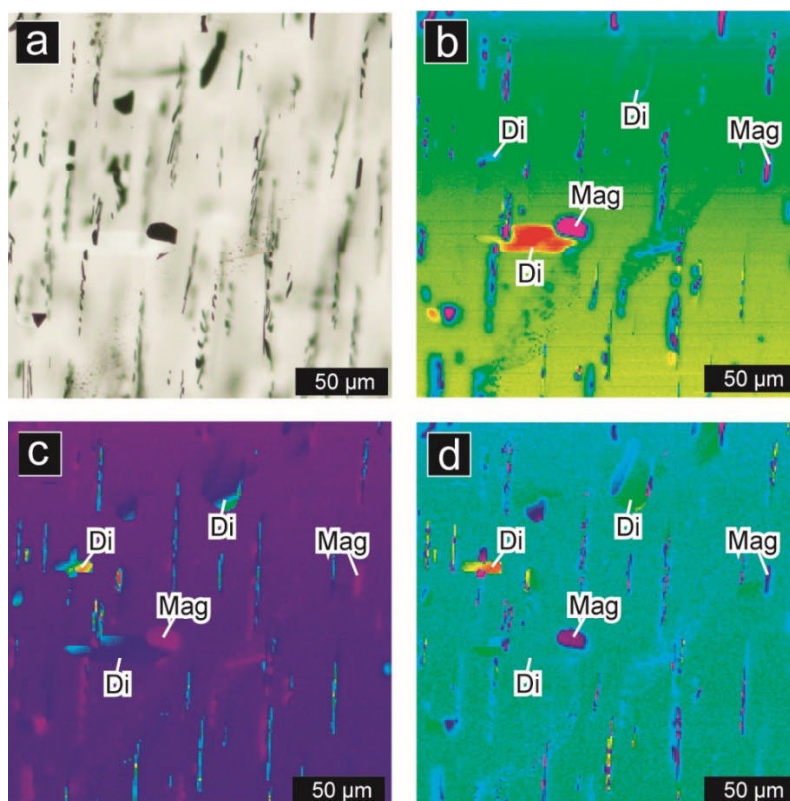


Fig. 6-7. カンラン石中のディオプサイドと磁鉄鉱のラメラ組織のラマン強度マップ (試料番号: BP02-3). (a)分析領域の顕微鏡写真, (b)カンラン石のラマンバンド (波数領域: 805~836 cm⁻¹), (c)ディオプサイドのラマンバンド (波数領域: 641~691 cm⁻¹), (d)磁鉄鉱のラマンバンド (波数領域: 992~1033 cm⁻¹/641~691 cm⁻¹).

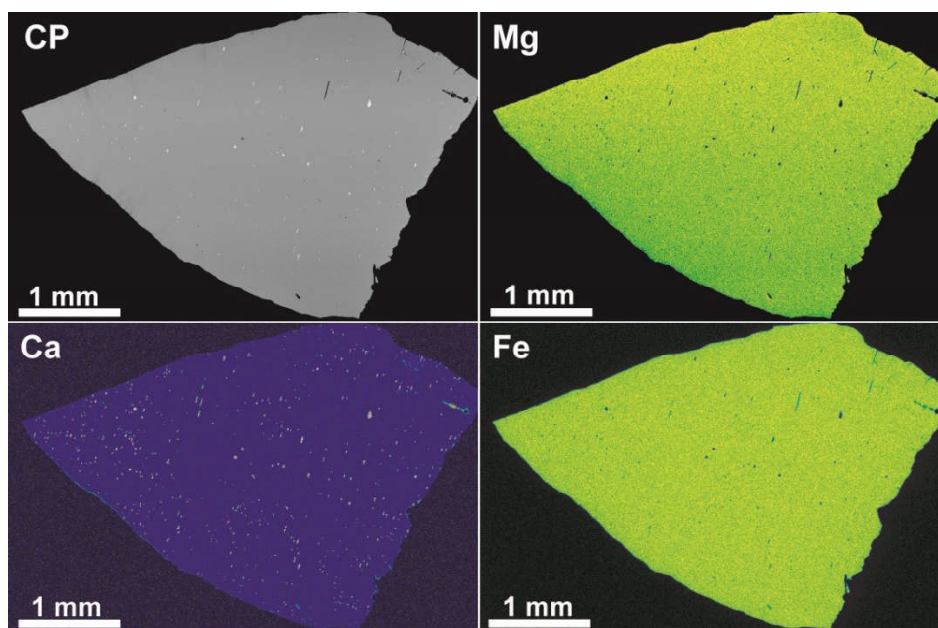


Fig. 6-8. デイオブサイドと磁鉄鉱のラメラを含むカンラン石粒子の X 線強度マップ(試料番号: BP03-21). (a)後方散乱電子像, (b)Mg-K α の強度マップ, (c)Ca-K α の強度マップ, (d)Fe-K α の強度マップ

Table 6-4. デイオブサイドと磁鉄鉱のラメラを含む代表的な粒子とラメラのバルク組成. ラメラの化学組成はデイオブサイドと磁鉄鉱の平均化学組成と含有量から見積もった.

Sample No.	OL02-3	
	whole-grain	lamella ave.
SiO ₂	40.76	36.49
TiO ₂	0.00	0.14
Al ₂ O ₃	0.00	0.38
Cr ₂ O ₃	0.03	2.38
FeO*	9.62	28.13
MgO	48.62	12.54
CaO	0.22	17.03
MnO	0.13	0.09
NiO	0.41	0.34
CoO	0.04	0.07
Na ₂ O	0.00	0.21
K ₂ O	0.00	0.00
Total	99.85	97.80

*total Fe as FeO

6-3 カンラン石捕獲結晶中の OH 基

カンラン石中の OH 基の定量法

カンラン石の OH 基の含有量を第 2 章で示したをランベルトベールの法則 (the Beer-Lambert law) を用いて求めた。本研究で用いたカンラン石中には多数のディオプサイドと磁鉄鉱のラメラは母晶のカンラン石と異なる結晶方位を持っている。これらのラメラは、偏光子を用いての赤外吸収スペクトル分析に対して深刻な影響を及ぼし、偏光分析を行うことができない。本研究ではこれらのラメラの影響を減らし、明瞭な赤外吸収スペクトルを得るために非偏光分析を行った。得られた赤外吸収スペクトルに対して、ガウス—ローレンツ関数による曲線回帰を用いて、重なり合った赤外吸収帯の分離を行い、吸収帯の帰属を決定した。カンラン石の含水量を見積もるために、赤外吸収係数は Bell *et al.* (2003) によって見積もられた 29280 L/mol/cm^2 を使用し、密度はフォルステライトの 3.22 g/cm^3 (Deer *et al.*, 1992) を用いた。結晶方位係数は $1/3$ を用いた。

本研究で定量したカンラン石中の OH 基含有量の誤差を見積もった。赤外吸収係数の相対誤差 ($<5\%$; Bell *et al.*, 2003) と試料の厚さ、曲線回帰、試料の密度の誤差からガウスの誤差伝播 (the Gaussian error propagation) を用いて相対誤差を見積もった。その結果、最も条件の良い分析 (水に富む、厚い試料、ベースラインが平坦) の場合の相対誤差 (1σ) は 7% 、最も悪い条件 (水に乏しい、薄い試料、ベースラインが平坦ではない) の場合の相対誤差は 13% と見積もられた。

カンラン石の赤外吸収スペクトルと OH 基含有量

Buell Park 産の代表的なディオプサイドと磁鉄鉱のラメラを含むカンラン石 (試料番号: BP02-2, BP02-3) の赤外吸収スペクトルは 3572 cm^{-1} 付近の最も強い吸収帯を示す。また、 $3232, 3400, 3480, 3525, 3540, 3572, 3600, 3612, 3625, 3640 \text{ cm}^{-1}$ に弱い吸収帯を示す (Fig. 6-9)。これらの吸収帯は母晶のカンラン石中の OH 基の伸縮振動の吸収帯に帰属し、OH 基の固溶されるサイトや周囲の元素に従ってその帰属は主に 3 つのグループに分けられる。Ti に伴う欠陥 (Ti planar defect: 3400 cm^{-1} ; Ti point defect: $3525, 3572 \text{ cm}^{-1}$)、Si サイトの空隙 ($3480, 3540, 3600, 3612, 3625, 3640 \text{ cm}^{-1}$)、X サイトの空隙 (3232 cm^{-1}) (Beran and Libowitzky, 2006)。また、稀に $3305, 3372, 3500 \text{ cm}^{-1}$ に帰属不明の弱い吸収帯

が現れた。ラメラのディオプサイドと磁鉄鉱に帰属する赤外吸収帯は認められなかった。H₂O分子による赤外吸収帯は認められなかった。ディオプサイドと磁鉄鉱のラメラを含まないカンラン石の赤外吸収スペクトルは、ラメラを含むカンラン石のものと酷似し、現れる赤外吸収帯の違いは認められなかった。また、Buell Park と Green Knobs のカンラン石で、赤外吸収スペクトルの明瞭な違いは見られない。

ディオプサイドと磁鉄鉱のラメラを含むカンラン石の OH 基含有量は、(試料番号: BP02-2)96 ppmw と (試料番号: BP02-3)53 ppmw と見積もられた。ラメラを含まないカンラン石の OH 基含有量は、Buell Park 産の粒子で 4~155 ppmw, Green Knobs 産の粒子で 10~84 ppmw であった。ディオプサイドと磁鉄鉱のラメラを含むカンラン石の OH 基含有量は、ラメラを含まないカンラン石のものと同程度である。

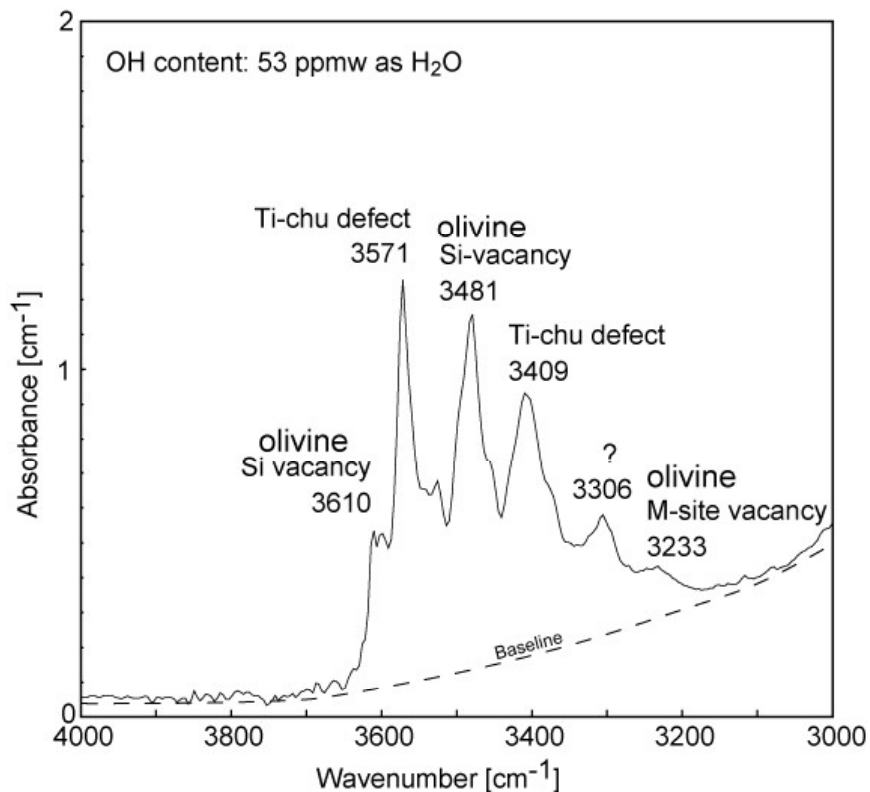


Fig. 6-9. デイオプサイドと磁鉄鉱のラメラを含むカンラン石粒子の代表的な micro-FTIR 透過スペクトル (試料番号: BP02-3). 分析はラメラを含んでいる領域 (100 μm x 100 μm)で行った。

6-4 カンラン石中のディオプサイドと磁鉄鉱のラメラの成因

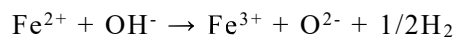
Buell Park と Green Knobs 産のカンラン石中に見つかったディオプサイドと磁鉄鉱のラメラはカンラン石に完全に包有されており，粒子外との物質のやり取りが可能な割れ目等は一切認められない．このラメラの産状は，これまでに報告されたカンラン石粒子の外縁に発達しているカンラン石の酸化生成物，磁鉄鉱とカンラン石のシンプレクタイト (Haggerty and Baker, 1967; Rietmeuer, 1996)，カンラン石中の斜方輝石と Fe/Mg フェライトのシンプレクタイト (Johnston and Stout, 1984) などとは異なる．これらの酸化生成物の産状はカンラン石の酸化反応が，粒子外部から供給された酸素によって粒子周縁部から生じたことを示している．本研究のカンラン石中のラメラの産状は粒子外からの酸化反応では説明できない．

カンラン石中に完全に包有されたラメラの産出は極めて稀である．これまでに報告されたカンラン石中のラメラは，大別山-蘇魯産ザクロ石-カンラン岩中のイルメナイトのラメラ (Hacker *et al.*, 1997; Zhang and Liou, 1998)，磁鉄鉱のラメラ (Zhang *et al.*, 1999)，Alpe Arami 産のカンラン岩からイルメナイトのラメラ (Dobrzhinetskaya *et al.*, 1996)がある．また，本研究と類似のディオプサイドと磁鉄鉱からなるラメラは，キンバーライト (Green and Burnley, 1988)，月のダナイトや玄武岩 (Gooley *et al.*, 1974; Bell *et al.*, 1975)，隕石 (Greshake *et al.*, 1998; Mikouchi *et al.*, 2000)から発見されている．

これまでにカンラン石中に完全に包有されたラメラの成因には，次のモデルが説明されている．磁鉄鉱のラメラを説明するために Zhang *et al.* (1999)によって提案されたカンラン石中のライフン石 $[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SiO}_4)_2]$ 成分の分解，イルメナイトのラメラを説明するために Risold *et al.* (2001)によって提案された斜ヒューム石層の分解などのモデルがある．しかし，これらの成因モデルを用いても，本研究のディオプサイドと磁鉄鉱のラメラの特徴，比較的 Fa 成分に富むカンラン石中にのみ産する点，包有物中のディオプサイドと磁鉄鉱の存在比 66 : 34，磁鉄鉱の Fe^{3+} ，ディオプサイド中の Ca のすべてを説明することはできない．

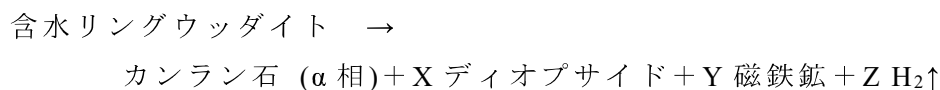
本研究のディオプサイドと磁鉄鉱のラメラの成因として最も考えられるものは，ラメラ状に存在していた包有物の分解である．等化学的にラメラ状包有物の分解反応が生じたと仮定し，現在のラメラの化学組成から推定すると， Fe^{3+} を相当量含む分解前のラメラ相と考えられる鉱物は存在しない． Fe^{3+} は分解前のラメラ相に含まれていたものではなく，別の過程で生成したものである． Fe^{3+}

の成因は、OH 基を含む次の脱水酸化反応 (Addison *et al.*, 1962; Vedder and Wilkins, 1969; Skogby and Rossman, 1989)によって説明される



この反応式は、含水鉱物の脱水過程で知られている Fe^{2+} の酸化反応を示す。この酸化反応を用いて、 Fe^{2+} を酸化し磁鉄鉱中の Fe^{3+} を生成するために必要な OH 基の量を見積もった。その結果、ラメラ中で 1.7 wt% H_2O が必要であることが分かった。また、この酸化反応にしたがってラメラに含まれる Fe^{3+} を Fe^{2+} に換算し、ラメラを含む代表的なカンラン石粒子 (試料番号: BP02-3) のラメラ中のディオプサイドと磁鉄鉱の面積比 (平均 66:34) から分解前相の化学組成を見積もった。その結果、分解前のラメラの化学量論はカンラン石 (X_2SiO_4) と一致した。これらの推定基づくと、分解前のラメラ相はカンラン石の化学量論的組成をもち、相当量の OH 基を含み得る鉱物である。これらの条件に合致する最も考えられる鉱物は、含水リングウッダイトである。リングウッダイトは、スピネル構造を持つカンラン石の高圧多形 (γ 相) (Akimoto, 1972) である。リングウッダイトの化学量論的組成はカンラン石のものと一致する。また、リングウッダイトは高い OH 基固溶度をもち、19.5 GPa, 1100 °C の条件で 2.7 wt% H_2O の OH 基を含む (Kohlstedt *et al.*, 1996)。このリングウッダイトの OH 基の含有量は、同実験で 13 GPa, 1100 °C の条件で合成したカンラン石 (α 相) 中の OH 基含有量 (1200 ppmw) と比較して非常に高い。リングウッダイトの含み得る OH 基量は、 Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化し磁鉄鉱を生じるのに十分な量である。

減圧過程における含水リングウッダイトラメラの分解反応は次の通りである。



ここで、分解生成物であるディオプサイドと磁鉄鉱と水素の比は、 $\text{X}:\text{Y}:\text{Z}=2:1:1$ となる。この分解反応では、カンラン石に固溶しにくいリングウッダイト中の成分 (例えば, Ca) や脱水酸化反応によって生じた Fe^{3+} は生成したカンラン石へは固溶されず、ディオプサイドと磁鉄鉱からなるラメラを生じる (Fig. 6-10)。その結果、ラメラはカンラン石やリングウッダイトに固溶しにくい成分に富む組成となる。例えば、元々のリングウッダイトのラメラの量が 12 vol% (現在のラメラ量の 10 倍) の場合の CaO の含有量は 1.68 wt% に低下する。 Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 系の相平衡図から推定される本研究のカンラン石の組成と共存するリングウッダイトの最大量 30 vol% の場合 (Fig. 6-10)、含水リングウッダイトラ

メラの CaO 含有量は 0.57 wt% である。また、含水リングウッドイトへの Ca の固溶度を上昇させる要因として、含水リングウッドイト中の格子欠陥がある。Kudoh *et al.* (2000) は含水リングウッドイトが無秩序構造をとり、構造中の格子欠陥が生じること示した。また、含水リングウッドイトの OH 基の固溶メカニズムには、 ${}^{\text{VI}}\text{Mg} \Leftrightarrow {}^{\text{VI}}\text{V} + 2\text{H}$, ${}^{\text{VI}}\text{Si} \Leftrightarrow {}^{\text{IV}}\text{V} + 4\text{H}$, ${}^{\text{VI}}\text{Si} \Leftrightarrow {}^{\text{IV}}\text{Mg} + 2\text{H}$ があり、前者二つの固溶メカニズムは格子欠陥 (V) を含む (Panero, 2010)。格子欠陥の増加に伴って、イオン半径の大きい元素の固溶度は増加する傾向が知られている (e.g., Katayama *et al.*, 2002)。これらの予測に基づく、ディオプサイドメラの Ca の起源を含水リングウッドイト中に含まれていた Ca 含有量と含水リングウッドイトでのメラへの濃集で説明できる。

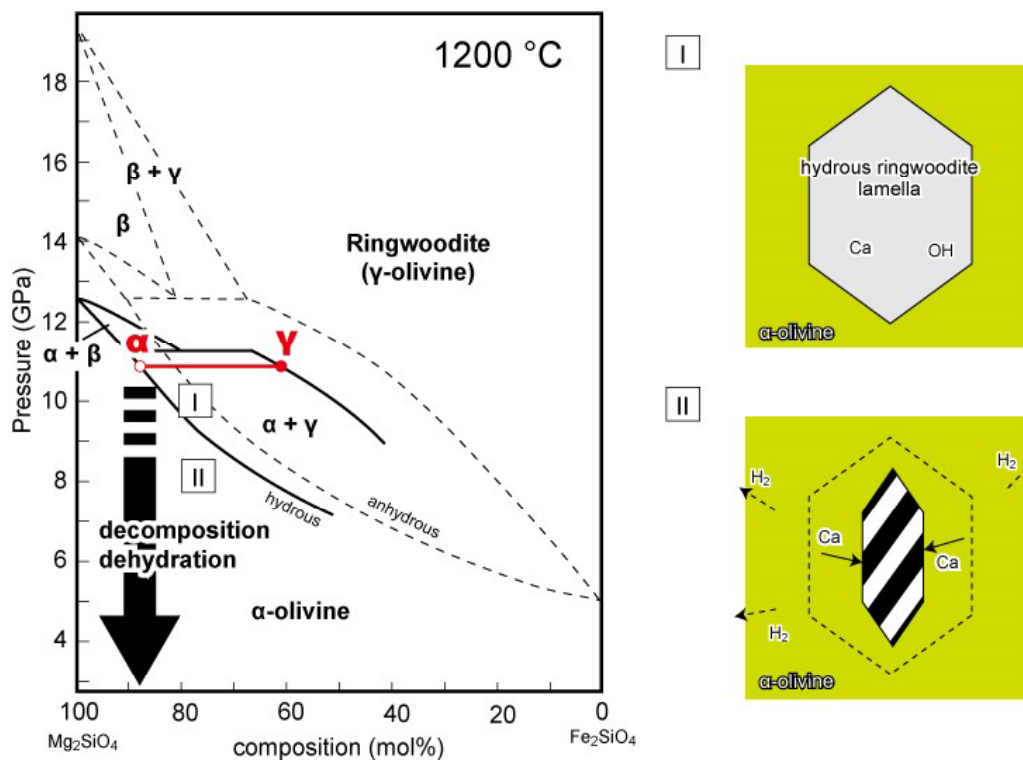


Fig. 6-10. $\text{MgSiO}_4\text{-FeSiO}_4$ 系の相平衡図とディオプサイドと磁鉄鉱からなるラメラを含むカンラン石粒子の形成モデル。相平衡図は Agee (1998) に加筆。含水リングウッドイトの安定領域は Gosh *et al.* (2013) から推定。

Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄ 系における相平衡図では、リングウッドイトとカンラン石 (α 相) の共存範囲は、ファヤライト成分に富む領域 (Fa > 10 mol%) 以上に限られ、Fa 成分に富むにつれて比較的低压条件まで共存領域は広がる (e.g., Ohtani, 1979; Ohtani and Kumazawa, 1981; Akimoto, 1987)(Fig. 6-10). このリングウッドイトとカンラン石の共存領域は、本研究のラメラを含むカンラン石の Fa 成分に富む化学組成とも一致する。また、リングウッドイトとカンラン石の共存領域では、カンラン石と共存するリングウッドイトの化学組成は共存するカンラン石よりも必ず Fe に富む。これは、ディオプサイドと磁鉄鉱のラメラから見積もった母晶のカンラン石よりも Fe に富む化学組成とも矛盾がない。

これまでにカンラン石中のリングウッドイトのラメラは、コンドライト隕石中の衝撃脈を伴うオリビン中から発見されている (Chen *et al.*, 2004). 彼らはカンラン石—リングウッドイトの転移機構が、結晶内転移機構によって生じる可能性を示唆している。カンラン石中のリングウッドイトのラメラの産出は本研究のカンラン石中の含水リングウッド石ラメラの産状と調和的である。

以上より、本研究のカンラン石中のディオプサイドと磁鉄鉱のラメラの成因は、カンラン石と連晶していた含水リングウッドイトラメラの分解と結論づけられる。

6-5 含水リングウッドイトラメラの生成深度

リングウッドイトの安定圧力条件は、温度に依存し変化する (Ghosh *et al.*, 2013). 水を含まない Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄ 系では温度上昇とともに、カンラン石-ウォズレアイト転移、カンラン石-リングウッドイト転移の下限圧力条件は上昇する。例えば、本研究のディオプサイドと磁鉄鉱のラメラを含むカンラン石の組成 (Fo_{88.5}) の場合、リングウッドイトへの転移圧力下限は、800 °C で 11 GPa, 1000 °C で 11.5 GPa, 1200 °C で 12 GPa と上昇する (Ohtani, 1979; Ohtani and Kumazawa, 1981; Agee, 1998). 1600 °C 以上の条件では Fo_{88.5} の組成のカンラン石は直接リングウッドイトへ転移せず、必ずウォズレアイト (カンラン石の β 相) への転移を経てリングウッドイトに転移する。

含水化による Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄ 系の相転移への影響は無視できない。カンラン石からウォズレアイトの転移の場合、無水条件下での転移圧力と比較して、0.4~1.3 GPa 低压条件で転移が生じる (Smyth and Frost, 2002; Frost and Dolejš, 2007). 同様の安定圧力条件の拡大はウォズレアイト-リングウッドイトの転移でも確認されている (Ghosh *et al.*, 2013). この含水化の影響を考慮すると、カンラン石—リングウッドイト共存領域の下限圧力も同程度低下すると考えられ、

本研究のディオプサイドと磁鉄鉱のラメラを含むカンラン石 ($\text{Fo}_{88.5}$)の生成条件は $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ では 10 GPa 以上, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 10.7 GPa 以上と推定される (Fig. 6-10). このカンラン石—リングウッドイト共存領域の下限圧力条件に基づくと, 本研究のラメラを含むカンラン石は深さ 300 km 以深の上部マントル深部で生成したと結論づけられる.

カンラン石中のディオプサイドと磁鉄鉱のラメラは次のような形成モデルで説明される (Fig. 6-10). 深さ 300 km 以深で, カンラン石中で共存していた含水リングウッドイトラメラが減圧過程で分解した. 分解過程で, 含水リングウッドイト中の OH 基は酸化剤として Fe^{2+} を酸化し Fe^{3+} が生じ, H_2 は粒子外へと逸脱した. リングウッドイト中に微量含まれていた Ca と生成した Fe^{3+} はカンラン石への固溶度が低いためラメラに濃集し, 他の成分を伴い磁鉄鉱とディオプサイドのラメラが生じた. この反応によってディオプサイドと磁鉄鉱は $2:1$ の割合で生じた.

6-6 コロラド高原下のマントル深部への水の貯留の示唆

リングウッドイトは, カンラン石 (α 相)よりも遥かに優れた水の貯留鉱物である (Ohtani, 2005). カンラン石の最大含水量から推定された上部マントルの水の貯留量は $0.2\text{ wt}\%$ 以下であるのに対し, リングウッドイトの含水量から推定されたマントル遷移層の水の貯留量は $0.5\sim 1\text{ wt}\%$ に達する. この推定されたマントル遷移層の含水量は, 現在の全海水量の 3 倍に匹敵する (Ohtani, 2005).

マントル遷移層の高い含水能力は指摘されてきたが, 実際にマントル遷移層が含水化しているかどうかは地球科学上の長年の謎であった. Pearson *et al.* (2014)の発見したダイヤモンド中の含水リングウッドイト包有物は含水化したマントル遷移層の直接的な証拠である. 含水リングウッドイトはマントルからの上昇時の減圧過程においてカンラン石へ速やかに転移または分解するため (Ohtani *et al.*, 2004), このように他の鉱物中の包有物として産する以外は, 極めて証拠が残りにくい. 本研究のカンラン石中のディオプサイドと磁鉄鉱からなるラメラは, 含水リングウッドイトの存在を示唆する新たな証拠である. 本研究におけるカンラン石中の含水リングウッドイト起源のラメラは, コロラド高原下のマントル深部にリングウッドイト中の OH 基として相当量の水が貯留されていたことを示唆している. これまでにコロラド高原下の上部マントル深部～マントル遷移層に相当量の水が貯留されている直接的な証拠は見つかなかった. 本研究での含水リングウッドイトラメラの b が連晶していた証拠の発見は, コロラド高原下のマントル像を大きく刷新する発見である.

第7章 地球深部への H₂O のインプットとマントル交代作用

本論文は、カザフスタン共和国 Kokchetav 超高压変成岩とコロラド高原キンバーライト捕獲結晶の研究から、沈み込んだ地殻物質によってマントル深部へと運ばれた水を介したマントル深部で生じる交代作用の実際を明らかにした。地球表層物質はプレート収束帯における構造運動によってマントル深部へと達する。大陸—海洋プレート間のプレート収束帯では海洋地殻がスラブの沈み込みによってマントル深部へと運ばれる (Peacock, 1990; Poli and Schmidt, 1995; Maruyama and Okamoto, 2007)。一方、大陸地殻は、大陸—大陸プレート間のプレート収束帯である大陸衝突帯で沈み込むスラブに伴うか (Liou *et al.*, 2004)、大陸—海洋プレート間のプレート収束帯で沈み込まれる側の島弧が沈み込む海洋地殻による構造浸食 (Kawai *et al.*, 2013)によってマントル深部へと達する。海洋地殻は、海嶺での生成時に海洋底変成作用を被り、含水鉱物の形で水を固定する。海洋底変成作用の結果、海洋地殻の含水量は<1 wt% (Poli and Schmidt, 1995)から最大 5 wt% (Peacock, 1993)にまで増加する。大陸地殻物質や泥質堆積岩中では角閃類、雲母類、粘土鉱物として水が含まれる。これらの地球表層物質の含水量は、上部マントルの平均含水量 (<0.2 wt%; Ohitani, 2005)よりも多い。したがって、これらの地殻物質がプレート収束帯でマントルへと沈み込むことにより、地球表層の水がマントルへと運ばれる。地殻物質の深部沈み込みは、唯一のマントル深部へと H₂O をインプットするメカニズムである (Fig. 7-1)。

7-1 沈み込む海洋地殻による H₂O のインプットと交代作用

含水化した海洋地殻は沈み込み過程で地球内部の高温高压条件で累進変成作用を被る。Peacock (1993)は、含水鉱物の安定領域から、沈み込み過程での変成相の変化による海洋地殻の含水量の変化を調べた。その結果、全岩含水量は緑色片岩相では 3.4 wt% H₂O、角閃岩相では 1.3~2.1 wt% H₂O、エクロジャイト相では 0~0.8 wt% H₂O と見積もられた。この見積もりに従うと、沈み込んだ海洋地殻中の角閃石、雲母、緑簾石、蛇紋石等の含水鉱物はエクロジャイト相までに分解するため、マントル深部へと水を運ぶことができない。沈み込む海洋地殻中でマントル深部へと水を運ぶことが出来る鉱物は限られており、ローソン石と非含水鉱物 (NAMs)である。ローソン石は冷却されたスラブの沈み

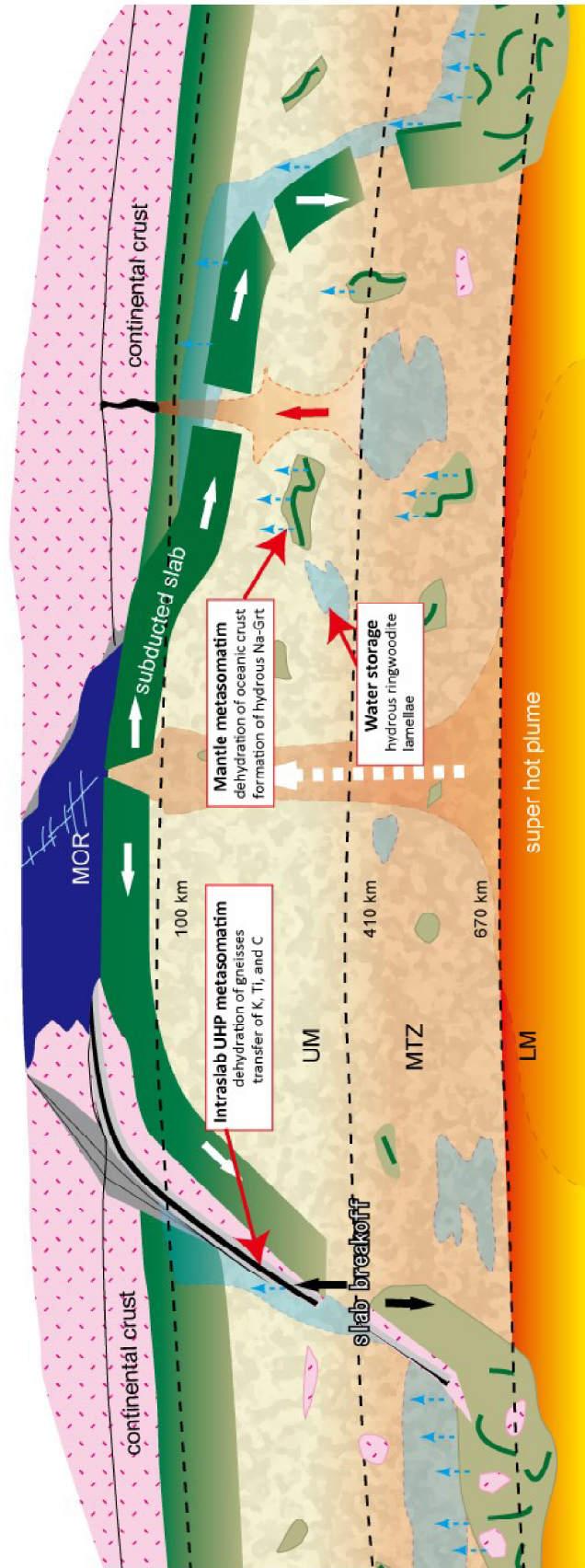


Fig. 7-1. プレート収束帯における地球の表層から深部への地殻物質の沈み込みとマントルへの水のインプットの模式断面図 (Liou and Tsujimori, 2013 に加筆). 沈み込み過程で地殻物質は脱水し, H_2O に富む流体を放出する. 放出された H_2O は薄い青色の領域は地球深部における水の貯留場を示す. マントルで生じる交代作用は, 青色矢印によって示された流体の浸透によって生じる. UM: 上部マントル, MTZ: マントル遷移層; LM: 下部マントル

込みで産する含水鉱物であり，最大で 11.5 wt%の水を含む (Domanik and Holloway, 1996). また，ローソン石は冷却されたスラブ中では深さ 300 km まで安定に存在する (Schmidt and Poli, 1998; Okamoto and Maruyama, 1999). ローソン石エクロジャイトによって全岩で 0.1~0.5 wt%の水が深さ 300 km まで運ばれる (Schmidt and Poli, 1998; Okamoto and Maruyama, 1999). これまでにローソン石を含んだエクロジャイトは約 20 箇所から報告されており，本件研究の調査地域であるアメリカ合衆国コロラド高原 Garnet Ridge も産地である (Usui *et al.*, 2003; Tsujimori *et al.*, 2006). これらのローソン石エクロジャイトの発見は，相当量の水がローソン石によってマントル深部へと運ばれた極めて重要な証拠である.

一方，沈み込む海洋地殻中に含まれる NAMs はザクロ石とオンファス輝石である. これらは通常結晶構造中に OH 基を含まないが高圧・超高压条件下では構造中に微量の OH 基を固溶する (e.g., Bell and Rossman, 1992a). これらの鉱物はエクロジャイトの主構成鉱物であるため，これらの鉱物に固溶しうる微量の OH 基を無視することはできない. これまでに，中国大別山産超高压エクロジャイト中のザクロ石の最大で 1735 ppmw の OH 基含有量 (Xia *et al.*, 2005), Kokchetav 産ダイヤモンド相エクロジャイトの全岩含水量 1320 ppmw (Katayama and Nakashima, 2003)などが報告されている. これらの天然のエクロジャイトの含水量に基づくと，NAMs によって運ばれる水は全岩で 0.1~0.2 wt%程度であろう. 海洋地殻の沈み込みによってマントル深部へと運ばれた水はどのような運命をたどるのか. エクロジャイト中のローソン石は深さ 300 km 程度で分解する (Schmidt and Poli, 1998). その結果，全岩で 0.5~1 wt%の H₂O が流体として放出される (Okamoto and Maruyama, 2004). この放出された流体は，ウェッジマントル中を立ち上り，ウェッジマントルカンラン岩の交代作用を引き起こす (Iizuka and Nakamura, 1995). 浸透した流体の一部は，深さ 200 km 以浅では蛇紋石 (14 wt% H₂O), 200~300 km では phase A [Mg₇Si₂O₈(OH)₆, 12 wt% H₂O], 250 km 以深 (T>700 °C)では，phase E (Mg_{2.3}Si_{1.25}H_{2.4}O₆, 11.4 wt% H₂O)としてウェッジマントル中に固定される (Ohtani, 2005; Maruyama and Okamoto, 2007).

一方，沈み込み過程でエクロジャイト中のザクロ石やオンファス輝石に含まれた水は，少なくとも深さ 400 km まで運ばれる. 400 km 以深では単斜輝石成分がザクロ石に溶け込み，メージャライトへと変化する (e.g., Irifune *et al.*, 1986; Yasuda *et al.*, 1994; Ono and Yasuda, 1996; Okamoto and Maruyama, 2004). 超高压実験から，深さ 400 km 以深でエクロジャイトから生成するメージャライトは，20 GPa, 1400~1500 °C の条件で 1130~1250 ppmw の OH 基を含むことが分かっている (Katayama *et al.*, 2003). このメージャライトの含水量は，これまでに報告されているザクロ石やオンファス輝石中の OH 基含有量 (Xia *et*

al., 2005; Katayama *et al.*, 2006)と同等である。この実験結果に従うと、ザクロ石やオンファス輝石に含まれていた OH 基がメージャライト中に固溶されマントル遷移層へと運ばれる可能性が高い。

本研究で発見した“含水 Na-ザクロ石”は、コロラド高原下のマントルに沈み込んだ海洋地殻起源流体とマントルカンラン岩との間での交代作用によって生じた。“含水 Na-ザクロ石”の生成条件は 6 GPa, 1200 °C から 8 GPa, 1000 °C 以上である。これらの生成条件は、上部マントル深部 200~250 km の圧力温度条件に対応する。この“含水 Na-ザクロ石”を生成した流体の起源となった沈み込み海洋地殻物質は、200~250 km 以深に存在していた可能性が高い。この“含水 Na-ザクロ石”の生成温度条件では、ローソン石は不安定であり、沈み込んだ海洋地殻中では存在できない。したがって、沈み込んだこの流体の起源は、ザクロ石やオンファス輝石などの NAMs の脱水であろう。“含水 Na-ザクロ石”は、典型的なマントルカンランよりも Ca と Fe に富む化学組成をもつ。マントルカンラン岩の交代作用を引き起こした沈み込んだ海洋地殻起源の H₂O に富む流体はによって Na, Ca, Fe に富んでいたと考えられる。

7-2 沈み込み大陸地殻による H₂O のインプットとマントル交代作用

沈み込み大陸物質中でマントル深部へと水を運ぶ媒体は、フェンジャイトと NAMs である。フェンジャイトは最大で 4.6 wt% H₂O を含み (Konzett and Ulmer, 1999), 深さ 200~300 km まで安定である (Domanik and Halloway, 1996; Schmidt and Poli, 1998). Ono (1998)はフェンジャイトとして含まれる泥質岩起源の片麻岩中の全岩含水量を深さ 200 km (6 GPa)では 2 wt%, 250~400 km (8-12 GPa)では 0.5~0.7 wt%と見積もった。この実験結果に基づく、フェンジャイトによって最大深さ 300 km 程度まで水が運ばれる。

大陸地殻物質中ではザクロ石と単斜輝石の他に SiO₂相 (コース石, スティショバイト)もまた相当量の水を運びうる NAMs である。コース石は、5 GPa (1200 °C)では 43 ppmw, 9 GPa (1200 °C)では 212 ppmw の OH 基を含む (Mosenfelder, 2000). ダイヤモンドの中の包有物として見つかったコース石からは 135 ± 45 ppmw の OH 基が検出されている (Koch-Müller *et al.*, 2003). スティショバイトは、Al と共に OH 基を構造中へと固溶し、20 GPa (1400 °C)で 3010 ± 300 ppmw (4.4 wt% Al₂O₃)の OH 基を含みうる (Litasov *et al.*, 2007). スティショバイトは、マントル遷移層深度まで安定な鉱物であり、ザクロ石や単斜輝石とともに重要なマントル深部へと水を運ぶ媒体であろう。

フェンジャイトは沈み込み過程で分解し、 H_2O に富む流体が放出される。フェンジャイトの分解によって放出される流体量は、250 km (8 GPa)までに 泥質片麻岩では全岩の 1.5~1.7 wt%に達する (Ono, 1998)。生成した H_2O に富む流体は、片麻岩中の成分 (K, Ti, C など)を溶かし込み、周囲の沈み込み大陸物質中を浸透する (e.g., Iizuka and Nakamura, 1995; Manning, 1998)。このような多様な成分を含んだ流体の浸透によって周囲の岩石の交代作用が引き起こされる (e.g., Prouteau *et al.*, 2001; Hwang *et al.*, 2005)。本研究の Kokchetav 超高压変成帯に産するザクロ石—単斜輝石岩から得られた知見とこれまでの研究に基づいて示した、“沈み込みスラブ内超高压交代変成作用 (*Intraslab UHP metasomatism*)”モデルは、沈み込む大陸物質内部で、フェンジャイトの分解によって生じる流体の浸透によって引き起こされる交代作用の一例である。フェンジャイト起源の流体が周囲の珪質炭酸塩岩中を浸透することでザクロ石—単斜輝石岩が生じた。生成したザクロ石—単斜輝石岩の主構成鉱物であるザクロ石と単斜輝石は、浸透した流体を OH 基とサブミクロンサイズの流体包有物として取り込む。その結果、OH 基とサブミクロンサイズの流体包有物としてザクロ石—単斜輝石岩へと固定された水は全岩で最大 1714 ppmw である。この沈み込みスラブ内部で生じる脱水流体を介した交代作用は、沈み込む物質内部で新たに水を運ぶ媒体を作り出すメカニズムでとみなすことができる。このメカニズムによって、フェンジャイトでは運び込めない深さ 300 km 以深のマントルへの水の運び込みが可能となった。大陸物質の沈み込みがさらに続けば、ザクロ石—単斜輝石岩および他の岩石中の NAMs が水を運ぶ媒体となり、相当量の水がマントル遷移層へと運ばれる。

7-3 上部マントル深部からマントル遷移層における H_2O の貯留

エクログャイトや片麻岩、ザクロ石—単斜輝石岩中の主構成鉱物であるザクロ石、単斜輝石、スティショバイトは深さ 300 km 以深の上部マントル深部での水を運ぶ媒体である。超高压実験から、深さ 300 km 以深ではこれらの岩石の平均密度は、マントルカンラン岩の平均密度よりも大きいことが明らかになっている (Okamoto and Maruyama, 2004; Dobrzhinetskaya and Green, 2007)。深さ 300 km 以深まで沈み込んだこれらの地球表層物質は、自発的に再上昇することなく、少なくともマントル遷移層深度にまで達する。

ザクロ石、単斜輝石、スティショバイト中に固溶され、上部マントル深部～マントル遷移層にまで達した水は、外部からの加熱や減圧が引き金となり脱水される可能性がある。なぜならば、NAMs の OH 基固溶度は圧力に対して増加

し、温度に対して低下する一般的な傾向があるからである (e.g., Pistorius and Kennedy, 1960; Locke *et al.*, 2000; Mosenfelder, 2000; Ohtani *et al.*, 2000; Litasov *et al.*, 2003; Mookherjee and Karato, 2010). 外部からの加熱は、長時間マントル中を滞留することによるマントルへの熱的同化や高温ブルームの上昇によって生じる。減圧は深部沈み込みスラブから引きはがされた地殻物質がブルームによって上昇する過程によって生じるかもしれない。このような NAMs の脱水により、上部マントル深部からマントル遷移層深度で H₂O に富む流体が放出される。上部マントル深部またはマントル遷移層下部ではリングウッダイト (カンラン石の γ 相)、マントル遷移層上部ではウォズレアイト (カンラン石の β 相) が水の貯留相である。

リングウッダイトの OH 基固溶度は 1.0~2.2 wt% H₂O であり、ウォズレアイトの OH 基固溶度は最大 3 wt% H₂O である (Ohtani, 2005)。カンラン石 (α 相) の最大含水量から推定された上部マントルの水の貯留量は 0.2 wt% 以下であるのに対し、ウォズレアイトとリングウッダイトの含水量から推定されたマントル遷移層の水の貯留量は 0.5~1 wt% に達する (Ohtani, 2005)。このマントル遷移層の水の最大貯留量に基づくと、マントル遷移層に貯留される水は現在の全海水量の 3 倍に匹敵する。

これまで上部マントル深部からマントル遷移層深度に相当量の水が貯留されていることを示す直接的な証拠は極めて乏しかった。2014 年、Pearson らによって、ブラジル Juína のキンバーライト産ダイヤモンド中からリングウッダイト包有物が報告された。このリングウッダイト包有物は 1.4~1.5 wt% 以上の水を含む。このダイヤモンド中含水リングウッダイト包有物は、初めてのマントル遷移層起源物質中の水の証拠である。この発見はマントル遷移層深度に相当量の水がリングウッダイトとして貯留されていることを示している。本研究で記載したアメリカ合衆国コロラド高原キンバーライト産のカンラン石捕獲結晶中の単斜輝石と磁鉄鉱のラメラは、上部マントル深部以深でカンラン石と連晶した含水リングウッダイトの証拠である。本研究ではこの含水リングウッダイトの含水量は 1.7 wt% H₂O 以上と推定した。この含水リングウッダイトの証拠の発見は、コロラド高原下の上部マントル深部以深に相当量の水が含水リングウッダイトとして貯留されていることを示している。このように、これまで明らかになっていなかった上部マントル深部からマントル遷移層深度における水の貯留が、キンバーライトに捕獲された地球深部物質の研究に基づいて実証され始めた。地球深部における水の貯留が地球科学上の長年のテーマであり、このテーマを大きく進展させたこれらのキンバーライト捕獲物質の研究の貢献は極めて大きい。これらの研究に端を発し、現在、地球深部物質中の水の研究への注目が高まっている。今後、地球深部物質中の水に関する更なるデータが積

み重なること，地球深部における水の貯留の実証と精密化が期待される。

7-4 地球史を通じたマントル交代作用

これまで述べてきたように，マントル深度での交代作用は，沈み込み地殻物質によってマントルへと運ばれた水の挙動と密接に関わっている。地球史を通じて地表物質の沈み込みに伴うマントルへの水のインプットは大きく変化した。Maruyama *et al.* (1996)は，世界の青色片岩の分布と生成年代を調べ，青色片岩が原生代末以降にのみ産することを示した。この新しい地質時代に特徴的に青色片岩が産することは，地球内部の冷却によって沈み込んだスラブの温度上昇が少なくなったことを示している。始生代から原生代末までは，マントルの温度が高く，沈み込みスラブ内部で含水鉱物はマントル浅部ですべて分解しマントル深部へと水を運ぶことが出来なかった。この地質時代の間は，沈み込んだスラブ中の NAMs が唯一のマントルへと水を運ぶ媒体であった。原生代末では，沈み込みスラブ内部で，上部マントル深部まで安定なローソン石やフェンジャイトなどの含水鉱物が安定となり，地球表層の水をマントル深部へと運ぶ重要な媒体となった (Maruyama and Okamoto, 2007)。このような地球史を通じてのマントルへの水のインプットの変化に伴ってマントル交代作用も地球史を通じて変化してきたはずである。始生代から原生代末までは，マントルへの水の運び込みは NAMs に限られ，運び込まれる水の量も現在よりもずっと少なかった。そのため，沈み込む物質内部で生じる交代作用は極めて限定的なものであったに違いない。原生代末以降，マントルの冷却が進み，ローソン石やフェンジャイトによって多量の水がマントルへと運ばれるようになった。これらの含水鉱物によってマントルへと運ばれた水は，マントル深部で必ず脱水し， H_2O に富む流体を放出する。この放出された流体の浸透によって，沈み込み物質自身が大規模な交代作用を被るようになった。沈み込むスラブ内部での交代作用を被った Kokchetav 超高压変成岩の変成年代は 537 ± 9 Ma (Katayama *et al.*, 2001, 2003)である。含水鉱物の脱水流体によって引き起こされる超高压下での沈み込むスラブ内部での交代作用は原生代末以降に限られるだろう。マントルの冷却が更に進み，沈み込み物質が低温のままマントル深部まで達するようになると，含水鉱物の分解，脱水深度は深くなる。ローソン石やフェンジャイトやフェンジャイトは低温の沈み込みスラブ内部では最大で深さ 300~400 km まで安定に存在する。これらの鉱物の脱水深度が深くなり，流体がより深いマントル条件で放出される。その結果，沈み込む物質内部で生じる交代作用はより高压条件で生じる。圧力条件が高くなると，ザクロ石や単斜輝石の OH 基固溶度は上昇

するため、より多くのザクロ石や単斜輝石中へ固溶しさらにマントル深部へと運ばれる。ザクロ石や単斜輝石によって運ばれた水は、マントル遷移層に達し、マントル遷移層深度で含水リングウッダイトとして貯留される。地球史を通じてこのような水のマントルへのインプットとマントル交代作用を経て、現在の地球のマントルが形成された。今後、地球深部の水の挙動とマントル交代作用研究は、地球史を通じての惑星地球内部の進化解明の一端を担うテーマとして進展していこう。

第 8 章 結 論

超高压変成岩は大陸—大陸の衝突によりマントル深部へと沈み込み、再び上昇し生成した大陸地殻物質起源の変成岩である。カザフスタン共和国 Kokchetav 超高压変成岩は世界で最も深部まで沈み込み込んだ地球表層物質である。Kokchetav 超高压変成帯に産するダイヤモンドを含むザクロ石—単斜輝石岩とダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩は、Ca に富むザクロ石と K に富み Na に乏しい単斜輝石からなり、低圧で生成する交代岩スカルンに酷似している。ダイヤモンドを含まないザクロ石—単斜輝石岩は超高压条件の証拠として、世界で 2 例目のコース石の離溶を含むチタン石を含んでいる。これらのザクロ石—単斜輝石岩の原岩は、ダイヤモンドを含む岩石では Al_2O_3 を含む珪質ドロマイト質石灰岩、ダイヤモンドを含まない岩石では Al_2O_3 を含む珪質石灰岩である。Micro-FTIR 法を用いて、両岩石のザクロ石、単斜輝石、Si 過剰チタン石、ダイヤモンドから OH 基とサブミクロンサイズの H_2O に富む流体包有物を発見した。これらの結果は、両ザクロ石—単斜輝石岩が超高压条件下の水に富む環境下で生成したことを示している。

Kokchetav 産 2 種類のザクロ石—単斜輝石岩の研究結果に基づいて提唱した“沈み込みスラブ内超高压交代変成作用 (*Intraslab UHP metasomatism*)”修正モデルは炭酸塩岩およびカルクシリケイト岩の深部沈み込み、ダイヤモンド、Ti 鉱物、K に富む単斜輝石の形成、沈み込み物質中で水を運ぶ媒体の変化を包括的に説明するモデルである。沈み込み物質内部で交代作用を引き起こす H_2O に富む流体の起源は、沈み込んだ片麻岩である。片麻岩から放出された H_2O に富む流体は C, Ti, K を溶かし込み、周囲の Al_2O_3 を含む珪質炭酸塩岩に浸透し、脱 CO_2 反応を引き起こし、ザクロ石と単斜輝石が生成した。ザクロ石—単斜輝石岩は Al_2O_3 を含む珪質炭酸塩岩の脱 CO_2 反応が極度に進行した結果である。脱 CO_2 反応によって流体中の CO_2 量が増加し、流体の炭素溶解度が劇的に低下し、溶存していた炭素がダイヤモンドとして結晶化した。ザクロ石—単斜輝石岩を生成させた H_2O に富む流体の一部は、同岩石中に OH 基とサブミクロンサイズの流体包有物として取り込まれた。ザクロ石—単斜輝石岩へと取り込まれた水は、更なる沈み込みによってマントル深部へと運ばれる。原岩の Al_2O_3 を含む珪質炭酸塩岩への H_2O に富む流体の浸透と生成したザクロ石—単斜輝石岩への水の貯留は、沈み込んだ片麻岩によってマントルへとインプットされた水をさらにマントル深部へと運ぶプロセスである。

アメリカ合衆国コロラド高原キンバーライトは最低温のキンバーライトである。このキンバーライトが捕獲したマントル物質は変質をほとんど被っておらず、マントルの水の情報を保持したまま産している。Garnet Ridge キンバーライト産パイロープ捕獲結晶からパーガス閃石の離溶ラメラを発見した。パーガス閃石の離溶は単結晶からなる角柱・平板状結晶とルチル、イルメナイト、Srilankite、リン灰石、単斜輝石などの他の離溶相を伴った針状、板状結晶として産する。パーガス閃石の離溶は離溶以前の“含水 Na-ザクロ石”成分を示している。“含水 Na-ザクロ石”は、コロラド高原下のアセノスフェアマントル（深さ 200~250 km）中で Na に富む H₂O 流体の浸透によるマントルカンラン岩の交代作用によって生成した。上昇減圧過程の深さ 100 km 以浅で“含水 Na-ザクロ石”成分は分解しパーガス閃石の離溶が生じた。“含水 Na-ザクロ石”を生成した Na に富む交代流体はファラロプレート以前に沈み込んだ海洋地殻の脱水によって生じた。

コロラド高原産 Buell Park と Green Knobs キンバーライトに産するカンラン石捕獲結晶からディオプサイドと磁鉄鉱のラメラを発見した。ディオプサイドと磁鉄鉱のラメラは、Fa 成分に富むカンラン石 (Fo_{89-91.5}) に含まれる。このラメラは、カンラン石中に連晶していた含水リングウッダイトの分解生成物である。磁鉄鉱の Fe³⁺ は、含水リングウッダイトの脱水酸化反応によって生じた。単斜輝石の Ca は、含水リングウッダイト分解過程でのラメラへの Ca の濃集によって説明される。カンラン石中に連晶していた含水リングウッダイトの生成条件は、深さ 300 km 以深である。本研究で記載したカンラン石中に連晶していた含水リングウッダイトの分解生成物は、コロラド高原下のマントル深部に多量の水が貯留されている初めての証拠である。

マントル交代作用は、地表物質の沈み込みによるマントルへの水のインプットとマントル深部での水の挙動に密接に関連した地質過程である。地表物質の沈み込みによるマントルへの水のインプットは原生代末を境に大きく変化した。始生代~原生代末までは、ザクロ石や単斜輝石などの非含水鉱物によってマントル深部へ水が運ばれる。原生代以降、マントルの冷却が進み、フェンジャイトやローソン石などの含水鉱物によって相当量の水がマントルへと運ばれるようになった。含水鉱物は沈み込み過程で必ず分解し、水に富む流体を放出する。放出された流体は、沈み込み物質自身を浸透し、交代作用を引き起こす。非含水鉱物によってマントルへと運び込まれた水は上部マントル深部およびマントル遷移層にまで達し、含水リングウッダイトとして相当量の水が貯留される。地球深部の水の挙動とマントル交代作用は、マントルへの水のインプットや貯留にかかわる、地球史を通じたマントル進化史の解明の一端を担う重要なテーマである。

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 JP15J07628 の助成を受けたものです。

本論文は、早稲田大学 教育学部 理学科 地球科学専修の卒業研究時代から早稲田大学大学院 創造理工学研究科 地球・環境資源理工学専攻 博士後期課程までのカザフスタン共和国 Kokchetav 超高压変成岩およびコロラド高原キンバーライト捕獲物質の研究成果をまとめたものです。本研究を進める際し、多くの方からご指導とご協力を賜りました。

早稲田大学 小笠原義秀教授には、筆者を研究室の学生として温かく迎え入れ、世界的にも極めて希少な試料の研究機会を与えてくださり、今日に至るまで公私にわたるご指導を賜りました。心より感謝申し上げます。

ルール大学ポーフムの Hans-Peter Schertl 博士には、研究試料を提供いただき、筆者の博士前期課程時代から共同研究者として丁寧な指導を賜りました。心より感謝申し上げます。

テキサス大学オースティン校の Edward W. Marshall 氏には、研究試料を提供頂き、共同研究者としてご指導を賜りました。厚く感謝申し上げます。

早稲田大学 Timothy J. Fagan 教授には地球科学専修時代からご指導を賜り、また、本論文の査読と修正をして頂きました。また、英語での論文執筆に際しまして、熱心なご指導を頂きました。ここに改めて感謝申し上げます。

早稲田大学 高木秀雄教授には、地球科学専修時代からご指導を賜り、また、本論文の査読と修正をして頂きました。ここに改めて感謝申し上げます。

早稲田大学 内田悦生教授には、地球科学専修時代からご指導を賜り、超臨界熱水溶液および鉱床形成の熱力学的扱いについてご指導を賜りました。また、本論文の査読と修正をして頂きました。ここに改めて感謝申し上げます。

早稲田大学 円城寺守名誉教授には、地球科学専修時代から岩石学、鉱物学、鉱床学の諸問題についてご指導を賜りました。心より感謝申し上げます。

東京大学 佐藤侑人氏には、共同研究者としてコロラド高原キンバーライト捕獲物質の研究に際し、多大なご協力を頂きました。氏との共同研究がなければ、本研究の完成はなかったものと思います。ここに深く感謝申し上げます。

早稲田大学教育学部助手 金井拓人氏には、SEM-EBSD 法を用いたカンラン石の結晶方位解析についてご協力を賜りました。厚く感謝申し上げます。

早稲田大学 町田慎悟氏には、ダイヤモンドの micro-FTIR 分析に際し、多大なご協力を頂きました。厚く感謝申し上げます。

早稲田大学職員 三浦仁氏と米持賢治氏には、EPMA 分析に際しご援助をいただいた。ここに厚く感謝申し上げます。

早稲田大学教育学部元職員 岩崎一郎博士，向吉秀樹博士，力田正一氏，田尻理恵氏には，研究試料調整に際し有益な議論とご協力を頂いた．深く感謝申し上げます．

早稲田大学教育学部理学科地球科学専修地球物質科学研究室の各位には，研究遂行にあたり日頃より有益なご討論とご助言を頂いた．ここに厚く感謝申し上げます．

両親，義両親，妹には本論文をまとめるに際し，常に温かい励ましを賜りました．ここに，深謝申し上げます．

以上の方々をはじめ，ここに御名前を上げることができなかった多くの関係の方々にも，ご助言，ご協力や励ましを頂きました．皆様に心より感謝申し上げます．

最後に，10年間の大学生活において筆者をいつも励まし今日に至るまで心の支えになってくれた妻 真理に感謝します．

引用文献

- 小笠原義秀, 2009. 超高压変成作用起源のダイヤモンド—大陸衝突にともなう表層物質深部沈み込みの証拠—. 早稲田大学出版部.
- Addison, C.C., Sharp, J.H., 1962. Mechanism for the oxidation of ferrous iron in hydroxylated silicates. *Clay Mineral. Bull*, **5**, 73-9.
- Agee C.B., 1998 Phase transformations and seismic structure in the upper mantle and transition zone. In: Hemley RJ (ed), *Ultrahigh-Pressure Mineralogy*. Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy 37, pp. 165-203.
- Aines, R.D., Rossman, G.R., 1984a. The hydrous component in garnets: pyralspites. *American Mineralogist*, **69**, 1116-1126.
- Aines, R.D., Rossman, G.R. 1984b. Water content of mantle garnets. *Geology*, **12**, 720-723.
- Akimoto, S.I., 1972. The system MgO-FeO-SiO₂ at high pressures and temperatures—phase equilibria and elastic properties. *Tectonophysics*, **13**, 161-187.
- Allen, J.E., Balk, R., 1954. Mineral resources of the Fort Defiance and Tohatchi quadrangles, Arizona and New Mexico, *New Mexico Bureau of Mines Mineral Resources Bulletin*, **36**, 140.
- Amthauer, G., Rossman, G.R., 1998. The hydrous component in andradite garnet. *American Mineralogist*, **83**, 835-840.
- Aoki, K.I., Fujino, K., Akaogi, M., 1976. Titanochondrodite and titanoclinohumite derived from the upper mantle in the Buell Park kimberlite, Arizona, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **56**, 243-253.
- Behr, W.M., Smith, D., 2016. Deformation in the mantle wedge associated with Laramide flat-slab subduction. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **17**, 2643-2660.
- Bell, P.M., Mao, H.K., Roedder, E., Weiblen, P.W. 1975. The problem of the origin of symplectites in olivine-bearing lunar rocks. In *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings* (Vol. 6, pp. 231-248).
- Bell, D.R., Rossman, G.R., 1992a. Water in Earth's Mantle: The role of nominally anhydrous Minerals. *Science*, **255**, 1391-1397.
- Bell, D.R., Rossman, G.R., 1992b. The distribution of hydroxyl in garnets from the subcontinental mantle of southern Africa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **111**, 161-178.
- Bell, D.R., Rossman, G.R., Maldener, J., Endisch, D., Rauch, F., 2003. Hydroxide in olivine: a quantitative determination of the absolute amount and calibration of the IR spectrum. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108(B2).
- Bell, D.R., Ihinger, P.D., Rossman, G.R., 1995. Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxenes. *American Mineralogist*, **80**, 465-474.
- Beran, A., 2002. Infrared spectroscopy of micas. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, **46**, 351-369.
- Beran, A., Libowitzky, E., 2006. Water in natural mantle minerals II: olivine, garnet and accessory minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **62**, 169-191.
- Bindi, L., Safonov, O.G., Yapaskurt, V.O., Perchuk, L.L., Menchetti, S., 2003. Ultrapotassic clinopyroxene from the Kumdy-Kol microdiamond mine,

- Kokchetav Complex, Kazakhstan: Occurrence, composition and crystal-chemical characterization. *American Mineralogist*, **88**, 464-468.
- Bishop, F.C., Smith, J.V., Dawson, J.B., 1978. Na, K, P and Ti in garnet, pyroxene and olivine from peridotite and eclogite xenoliths from African kimberlites. *Lithos*, **11**, 155-173.
- Bobrov, A.V., Litvin, Y.A., Bindi, L., Dymshits, A.M., 2008. Phase relations and formation of sodium-rich majoritic garnet in the system $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ – $Na_2MgSi_5O_{12}$ at 7.0 and 8.5 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **156**, 243-257.
- Bunge, H.P., Grand, S.P., 2000. Mesozoic plate-motion history below the northeast Pacific Ocean from seismic images of the subducted Farallon slab. *Nature*, **405**, 337-340.
- Breeding, C.M., Shigley, J.E., 2009. The “type” classification system of diamonds and its importance in gemology. *Gems & Gemology*, **45**, 96-111.
- Bromiley, G.D., Keppler, H., 2004. An experimental investigation of hydroxyl solubility in jadeite and Na-rich clinopyroxenes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **147**, 189-200.
- Brunet, F., Bonneau, V., Irifune, T., 2006. Complete solid-solution between $Na_3Al_2(PO_4)_3$ and $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ garnets at high pressure. *American Mineralogist*, **91**, 211-215.
- Chen, M., El Goresy, A., Gillet, P., 2004. Ringwoodite lamellae in olivine: Clues to olivine–ringwoodite phase transition mechanisms in shocked meteorites and subducting slabs. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **101**, 15033-15037.
- Chopin, C., 1984. Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the Western Alps: a first record and some consequences. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **86**, 107-118.
- Chrenko, R.M., McDonald, R.S., Darrow, K.A. 1967. Infra-red spectra of diamond coat. *Nature*, **213**, 474-476.
- Condie, K.C., 2005. TTGs and adakites: are they both slab melts?. *Lithos*, **80**, 33-44.
- Coney, P.J., Reynolds, S.J., 1977. Cordilleran benioff zones. *Nature*, **270**, 403-406.
- Danchin, R.V., Wyatt, B.A., 1979. Statistical cluster analysis of garnets from kimberlites and their xenoliths. *Kimberlite Symposium II*, 22-27.
- Dawson, J.B., Stephens, W.E., 1975. Statistical classification of garnets from kimberlite and associated xenoliths. *The Journal of Geology*, **83**, 589-607.
- De Corte, K., Cartigny, P., Shatsky, V.S., Sobolev, N.V., Javoy, M., 1998. Evidence of fluid inclusions in metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 3765-3773.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992. An introduction to the rock-forming minerals (second edition): London, Pearson Prentice Hall, pp.143-154.
- Dobretsov, N.L., Sobolev, N.V., Shatsky, V. S., Coleman, R.G., Ernst, W.G., 1995. Geotectonic evolution of diamondiferous paragneisses, Kokchetav Complex, northern Kazakhstan: The geologic enigma of ultrahigh - pressure crustal rocks within a Paleozoic foldbelt. *Island Arc*, **4**, 267-279.
- Dobrzhinetskaya, L.F., Eide, E.A., Larsen, R.B., Sturt, B.A., Trønnes, R.G., Smith, D.C., Taylor, W.R., Posukhova, T.V., 1995. Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss region, Norway. *Geology*, **23**, 597-600.

- Dobrzhinetskaya, L.F., Green II, H.W., Wang, S., 1996. Alpe Arami: a peridotite massif from depths of more than 300 kilometers. *Science*, **271**, 1841.
- Dobrzhinetskaya, L.F., Green II, H.W., 2007. Diamond synthesis from graphite in presence of water and SiO₂: implications for diamond formation in quartzites from Kazakhstan. *International Geology Review*, **49**, 389–400.
- Dobrzhinetskaya, L.F., Wirth, R., Green, H.W., 2006. Nanometric inclusions of carbonates in Kokchetav diamonds from Kazakhstan: a new constraint for the depth of metamorphic diamond crystallization. *Earth and Planetary Science Letters*, **243**, 85-93.
- Dobrzhinetskaya, L.F., Wirth, R. 2009. Ultradeep rocks and diamonds in the light of advanced scientific technologies. In *New Frontiers in Integrated Solid Earth Sciences* (pp. 373-395). Springer Netherlands.
- Dobrzhinetskaya, L.F., Wirth, R., Green, H.W., 2007. A look inside of diamond-forming media in deep subduction zones. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **104**, 9128-9132.
- Domanik, K.J., Holloway, J.R. 1996. The stability and composition of phengitic muscovite and associated phases from 5.5 to 11 GPa: implications for deeply subducted sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 4133-4150.
- Enami, M., Cong, B., Yoshida, T., Kawabe, I., 1995. A mechanism for Na incorporation in garnet: An example from garnet in orthogneiss from the Su-Lu terrane, eastern China. *American Mineralogist*, **80**, 475-482.
- Fasshauer, D.W., Chatterjee, N.D., Marler, B., 1997. Synthesis, structure, thermodynamic properties, and stability relations of K-cymrite, K[AlSi₃O₈]·H₂O. *Physics and Chemistry of Minerals*, **24**, 455-462.
- Frezzotti, M.L., Selverstone, J., Sharp, Z.D., Compagnoni, R., 2011. Carbonate dissolution during subduction revealed by diamond-bearing rocks from the Alps. *Nature Geoscience*, **4**, 703-706.
- Frost, D. J., Dolejš, D., 2007. Experimental determination of the effect of H₂O on the 410-km seismic discontinuity. *Earth and Planetary Science Letters*, **256**, 182-195.
- Gatzemeier, A., Wright, K., 2006. Computer modelling of hydrogen defects in the clinopyroxenes diopside and jadeite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **33**, 115-125.
- Gasparik, T., 1989. Transformation of enstatite-diopside-jadeite pyroxenes to garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **102**, 389-405.
- Gasparik, T., 1990. Phase relations in the transition zone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **95**, 15751-15769.
- Ghosh, S., Ohtani, E., Litasov, K.D., Suzuki, A., Dobson, D., Funakoshi, K., 2013. Effect of water in depleted mantle on post-spinel transition and implication for 660km seismic discontinuity. *Earth and Planetary Science Letters*, **371**, 103-111.
- Gooley, R., Brett, R., Warner, J., Smyth, J.R., 1974. A lunar rock of deep crustal origin: Sample 76535. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**, 1329IN11331-1330IN21339.
- Goss, J.P., Briddon, P.R., Hill, V., Jones, R., Rayson, M.J., 2014. Identification of the structure of the 3107 cm⁻¹ H-related defect in diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **26**, 145801.

- Green, D.H., 1973. Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, **19**, 37-53.
- Green, H.W., Burnley, P.C., 1988. Pyroxene-spinel symplectites: origin by decomposition of garnet confirmed. *EOS Transactions American Geophysical Union*, **69**, 1514.
- Gregory, H.E., 1916. Garnet deposits on the Navajo Reservation, Arizona and Utah, *Economic Geology*, **11**, 223-230.
- Greshake, A., Kloeck, W., Arndt, P., Maetz, M., Flynn, G. J., Bajt, S., Bischoff, A., 1998. Heating experiments simulating atmospheric entry heating of micrometeorites: Clues to their parent body sources. *Meteoritics & Planetary Science*, **33**, 267-290.
- Grütter, H.S., Gurney, J.J., Menzies, A.H., Winter, F., 2004. An updated classification scheme for mantle-derived garnet, for use by diamond explorers. *Lithos*, **77**, 841-857.
- Hacker, B.R., Sharp, T., Zhang, R.Y., Liou, J.G., Hervig, R.L., 1997. Determining the origin of ultrahigh-pressure lherzolites. *Science*, **278**, 702-707.
- Haggerty, S.E., Baker, I., 1967. The alteration of olivine in basaltic and associated lavas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **16**, 233-257.
- Hammer, V.M.F., Beran, A., Endisch, D., Rauch, F., 1996. OH concentrations in natural titanites determined by FTIR spectroscopy and nuclear reaction analysis. *European Journal of Mineralogy*, **8**, 281-288.
- Helmstaedt, H., Schulze, D.J., 1988. Eclogite-facies ultramafic xenoliths from Colorado Plateau diatreme breccias: comparison with eclogites in crustal environments, evaluation of the subduction hypothesis, and implications for eclogite xenoliths from diamondiferous kimberlites. In: Smith DJ (ed), *Eclogites and Eclogite-Facies Rocks. Developments in Petrology*, **12**, 387-450. Elsevier, Amsterdam.
- Hwang, S.L., Shen, P., Chu, H.T., Yui, T.F., Liou, J.G., Sobolev, N.V., Shatsky, V.S., 2005. Crust-derived potassic fluid in metamorphic microdiamond. *Earth and Planetary Science Letters*, **231**, 295-306.
- Hwang, S.-L., Shen, P., Chu, H.-T., Yui, T.-F., Liou, J.G., Sobolev, N.V., Zayachkovsky, A.A., 2004. Kokchetavite: a new potassium-feldspar polymorph from the Kokchetav ultrahigh-pressure terrane. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **148**, 380-389.
- Hwang, S.-L., Yui, T.-F., Chu, H.-T., Shen, P., Liou, J.G., Sobolev, N.V., 2013. Oriented kokchetavite composite rods in clinopyroxene of Kokchetav ultrahigh-pressure rocks. *Journal of Asian Earth Sciences*, **63**, 56-69.
- Iizuka, Y., Nakamura, E., 1995. Experimental study of the slab-mantle interaction and implications for the formation of titanoclinohumite at deep subduction zone. *Proceedings of the Japan Academy. Ser. B: Physical and Biological Sciences*, **71**, 159-164.
- Imamura, K., Ogasawara, Y., Yurimoto, H., Kusakabe, M., 2013. Carbon isotope heterogeneity in metamorphic diamond from the Kokchetav UHP dolomite marble, northern Kazakhstan. *International Geology Review*, **55**, 453-467.

- Inoue, Y., Ogasawara, Y., 2003. Diamond-free UHP garnet-clinopyroxene rock from Kumdy-Kol in the Kokchetav Massif. *EOS Transactions, American Geophysical Union*, **84**, F1531-F1532.
- Irifune, T., Ringwood, A.E., 1987. Phase transformations in a harzburgite composition to 26 GPa: implications for dynamical behaviour of the subducting slab. *Earth and Planetary Science Letters*, **86**, 365-376.
- Irifune, T., Sekine, T., Ringwood, A.E., Hibberson, W.O., 1986. The eclogite-garnetite transformation at high pressure and some geophysical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, **77**, 245-256.
- Ishida, H., Ogasawara, Y., Ohsumi, K., Saito, A., 2003. Two stage growth of microdiamond in UHP dolomite marble from Kokchetav Massif, Kazakhstan. *Journal of Metamorphic Geology*, **21**, 515-522.
- Johnston, A.D., Stout, J.H., 1984. Development of orthopyroxene-Fe/Mg ferrite symplectites by continuous olivine oxidation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **88**, 196-202.
- Kaneko, Y., Maruyama, S., Terabayashi, M., Yamamoto, H., Ishikawa, M., Anma, R., Yamaguchi, K., 2000. Geology of the Kokchetav UHP-HP metamorphic belt, Northern Kazakhstan. *Island Arc*, **9**, 264-283.
- Katayama, I., Hirose, K., Yurimoto, H., Nakashima, S., 2003. Water solubility in majoritic garnet in subducting oceanic crust. *Geophysical Research Letters*, **30**, 5-8.
- Katayama, I., Maruyama, S., Parkinson, C.D., Terada, K., Sano, Y., 2001. Ion microprobe U-Pb zircon geochronology of peak and retrograde stages of ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan. *Earth and Planetary Science Letters*, **188**, 185-198.
- Katayama, I., Nakashima, S., 2003. Hydroxyl in clinopyroxene from the deep subducted crust: evidence for H₂O transport into the mantle. *American Mineralogist*, **8**, 229-234.
- Katayama, I., Nakashima, S., Yurimoto, H., 2006. Water content in natural eclogite and implication for water transport into the deep upper mantle. *Lithos*, **86**, 245-259.
- Katayama, I., Ohta, M., Ogasawara, Y., 2002. Phengite exsolution in diopside in diamond-bearing marble from Kumdy-kol. In: Parkinson, C.D., Katayama, I., Liou, J.G., Maruyama, S. (Eds.), *The Diamond-Bearing Kokchetav Massif, Kazakhstan*. Universal Academy Press Inc., Tokyo, Japan, pp. 181-188.
- Katayama, I., Parkinson, C.D., Okamoto, K., Nakajima, Y., Maruyama, S., 2000a. Supersilicic clinopyroxene and silica exsolution in UHPM eclogite and pelitic gneiss from the Kokchetav massif, Kazakhstan. *American Mineralogist*, **85**, 1368-1374.
- Katayama, I., Maruyama, S., Parkinson, C.D., Terada, K., Sano, Y. 2001. Ion microprobe U-Pb zircon geochronology of peak and retrograde stages of ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan. *Earth and Planetary Science Letters*, **188**, 185-198.
- Katayama, I., Zayachkovsky, A.A., Maruyama, S., 2000b. Prograde pressure-temperature records from inclusions in zircons from ultrahigh-pressure-high-pressure rocks of the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *Island Arc*, **9**, 417-427.

- Kawai, K., Yamamoto, S., Tsuchiya, T., Maruyama, S., 2013. The second continent: existence of granitic continental materials around the bottom of the mantle transition zone. *Geoscience Frontiers*, **4**, 1-6.
- Kiflawi, I., Mainwood, A., Kanda, H., Fisher, D., 1996. Nitrogen interstitials in diamond. *Physical Review B*, **54**, 16719.
- Kikuchi, M., Ogasawara, Y., 2006. Hydroxyl in diopside of diamond-free ultrahigh-pressure dolomitic marble from the Kokchetav Massif, Kazakhstan. *Geological Society of America Special Paper*, **403**, 139-145.
- Khisina, N.R., Lorenz, C.A., 2015. Dehydrogenation as the mechanism of formation of the oriented spinel-pyroxene symplectites and magnetite-hematite inclusions in terrestrial and extraterrestrial olivines. *Petrology*, **23**, 176-188.
- Knoche, R., Seifert, F., Fliervoet, T.F., 1998. Complete substitution of Si for Ti in titanite $\text{Ca}(\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x)\text{V}^{\text{I}}\text{Si}^{\text{IV}}_5$. *American Mineralogist*, **83**, 1168-1175.
- Koch-Müller, M., Dera, P., Fei, Y., Reno, B., Sobolev, N., Hauri, E., Wysoczanski, R., 2003. OH^- in synthetic and natural coesite. *American Mineralogist*, **88**, 1436-1445.
- Kohlstedt, D.L., Keppler, H., Rubie, D.C., 1996. Solubility of water in the α , β and γ phases of $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **123**, 345-357.
- Konzett, J., Ulmer, P., 1999. The stability of hydrous potassic phases in lherzolitic mantle-an experimental study to 9.5 GPa in simplified and natural bulk compositions. *Journal of Petrology*, **40**, 629-652.
- Korsakov, A.V., Travin, A.V., Yudin, D.S., Marschall, H.R., 2009. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of tourmaline from metamorphic rocks of the Kokchetav massif, Kazakhstan. In *Doklady Earth Sciences* (Vol. 424, No. 1, pp. 168-170). MAIK Nauka/Interperiodica.
- Kotková, J., O'Brien, P.J., Ziemann, M.A., 2011. Diamond and coesite discovered in Saxony-type granulite: Solution to the Variscan garnet peridotite enigma. *Geology*, **39**, 667-670.
- Kudoh, Y., Kuribayashi, T., Mizobata, H., Ohtani, E., 2000. Structure and cation disorder of hydrous ringwoodite, $\gamma\text{-Mg}_{1.89}\text{Si}_{0.98}\text{H}_{0.30}\text{O}_4$. *Physics and Chemistry of Minerals*, **27**, 474-479.
- Langer, K., Robarick, E., Sobolev, N.V., Shatsky, V.S., Wang, W., 1993. Single-crystal spectra of garnets from diamondiferous high-pressure metamorphic rocks from Kazakhstan : indications for OH^- , H_2O , and FeTi charge transfer. *European Journal of Mineralogy*, **5**, 1091-1100.
- Leake, B.E., Woolley, A.R., Arps, C.E.S., Birch, W.D., Gilbert, M.C., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kato, A., Kisch, H.J., Krivovichev, V.G., Linthout, K., Laird, J., Mandarino, J.A., Maresch, W.V., Nickel, E.H., Rock, N.M.S., Schumacher, J.C., Smith, D.C., Stephenson, N.C.N., Ungaretti, L., Whittaker, J.W., Youzhi, G., 1997. Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical association, commission on new minerals and minerals names. *Mineralogical Magazine*, **61**, 295-321.
- Libowitzky, E., Rossman, G.R., 1997. An IR absorption calibration for water in minerals. *American Mineralogist*, **82**, 1111-1115.
- Liou, J.G., Maruyama, S., Ogasawara, Y., 1997. What could we learn from deep drilling in an UHP terrene such as the Kokchetav Massif?. *Extended Abstracts of*

- Tokyo Workshop on Kokchetav Deep-Drilling Project, Waseda University, 9-16.
- Liou, J.G., Tsujimori, T. 2013. The fate of subducted continental crust: Evidence from recycled UHP-UHT minerals. *Elements*, **9**, 248-250.
- Liou, J.G., Tsujimori, T., Zhang, R.Y., Katayama, I., Maruyama, S., 2004. Global UHP metamorphism and continental subduction/collision: the Himalayan model. *International Geology Review*, **46**, 1-27.
- Litasov, K.D., Kagi, H., Shatskiy, A., Ohtani, E., Lakshtanov, D.L., Bass, J.D., Ito, E., 2007. High hydrogen solubility in Al-rich stishovite and water transport in the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **262**, 620-634.
- Litasov, K., Ohtani, E., Langenhorst, F., Yurimoto, H., Kubo, T., Kondo, T., 2003. Water solubility in Mg-perovskites and water storage capacity in the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **211**, 189-203.
- Locke, D.R., Holloway, J.R., Hervig, R., 2000. Experimental determination of H₂O solubility in mantle clinopyroxene at 5 and 7.5 GPa. *EOS Transactions, American Geophysical Union*, **81**, V52-D05.
- Lu, R., Keppler, H., 1997. Water solubility in pyrope to 100 kbar. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **129**, 35-42.
- Lussier, A., Ball, N.A., Hawthorne, F.C., Henry, D J., Shimizu, R., Ogasawara, Y., Ota, T., 2016. Maruyamaite, K(MgAl₂)(Al₅Mg)Si₆O₁₈(BO₃)₃(OH)₃O, a potassium-dominant tourmaline from the ultrahigh-pressure Kokchetav massif, northern Kazakhstan: Description and crystal structure. *American Mineralogist*, **101**, 355-361.
- Manning, C.E., 1998. Fluid composition at the blueschist-eclogite transition in the model system Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-HCl. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **78**, 225-442.
- Maruyama, S., Liou, J.G., Terabayashi, M., 1996. Blueschists and eclogites of the world and their exhumation. *International Geology Review*, **38**, 485-594.
- Maruyama, S., Okamoto, K., 2007. Water transportation from the subducting slab into the mantle transition zone. *Gondwana Research*, **11**, 148-165.
- Maruyama, S., Parkinson, C.D., Liou, J.G., 2002. Overview of the tectonic evolution of the Kokchetav Massif and the role of fluid in subduction and exhumation, In: Parkinson, C.D., Katayama, I., Liou, J.G., Maruyama, S. (Eds.), *The Diamond-Bearing Kokchetav Massif, Kazakhstan*. Universal Academy Press Inc., Tokyo, Japan, pp. 427-442.
- Matsyuk, S.S., Langer, K., Hösch, A., 1998. Hydroxyl defects in garnets from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **132**, 163-179.
- Meng, D., Wu, X., Fan, X., Meng, X., Zheng, J., Mason, R., 2009. Submicron-sized fluid inclusions and distribution of hydrous components in jadeite, quartz and symplectite-forming minerals from UHP jadeite-quartzite in the Dabie Mountains, China: TEM and FTIR investigation. *Applied Geochemistry*, **24**, 517-526.
- Mikhno, A.O., Korsakov, A.V., 2013. K₂O prograde zoning pattern in clinopyroxene from the Kokchetav diamond-grade metamorphic rocks: Missing part of metamorphic history and location of second critical end point for calc-silicate system. *Gondwana Research*, **23**, 920-930.
- Mikouchi, T., Yamada, I., Miyamoto, M., 2000. Symplectic exsolution in olivine from the Nakhla martian meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*, **35**, 937-942.

- Mookherjee, M., Karato, S., 2010. Solubility of water in pyrope-rich garnet at high pressures and temperature. *Geophysical Research Letters*, **37**, 1-5.
- Moore, R.O., Gurney, J.J., 1985. Pyroxene solid solution in garnets included in diamond. *Nature*, **318**, 553-555.
- Mosenfelder, J.L., 2000. Pressure dependence of hydroxyl solubility in coesite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **27**, 610-617.
- Mosenfelder, J.L., Schertl, H.P., Smyth, J.R., Liou, J.G., 2005. Factors in the preservation of coesite: The importance of fluid infiltration. *American Mineralogist*, **90**, 779-789.
- Mposkos, E.D., Kostopoulos, D.K., 2001. Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: a new ultrahigh-pressure metamorphic province established. *Earth and Planetary Science Letters*, **192**, 497-506.
- Muko, A., Okamoto, K., Yoshioka, N., Zhang, R.Y., Parkinson, C.D., Ogasawara, Y., Liou, J.G., 2002. Petrogenesis of Ti-clinohumite-bearing garnetiferous ultramafic rocks from Kumdy-kol. In: Parkinson, C.D., Katayama, I., Liou, J.G., Maruyama, S. (Eds.), *The Diamond-Bearing Kokchetav Massif, Kazakhstan*. Universal Academy Press Inc., Tokyo, Japan, pp. 343-359.
- Navon, O., Hutcheon, I.D., Rossman, G.R., Wasserburg, G.J., 1988. Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions. *Nature*, **335**, 784-789.
- Nasdala, L., Massonne, H.J., 2000. Microdiamonds from the Saxonian Erzgebirge, Germany. *European Journal of Mineralogy*, **12**, 495-498.
- Ogasawara, Y., 2004. Intraslab UHP metasomatism-evidence from the Kokchetav Massif. *32th International Geological Congress, Florence, Italy, Abstracts*, T36.03.
- Ogasawara, Y., 2005. Microdiamonds in ultrahigh-pressure metamorphic rocks. *Elements*, **1**, 91-96.
- Ogasawara, Y., 2014. Titanite stability in UHP metacarbonate rocks from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *Gakujutsukenkyu, Shizenkagaku Series/School of Education, Waseda University*, **62**, 11-31.
- Ogasawara, Y., Aoki, K., 2005. The role of fluid for diamond-free UHP dolomitic marble from the Kokchetav Massif. *International Geology Review*, **47**, 1178-1193.
- Ogasawara, Y., Fukasawa, Y., Maruyama, S., 2002. Coesite exsolution from supersilicic titanite in UHP marble from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan Kokchetav UHPM terrane. *American Mineralogist*, **87**, 454-461.
- Ogasawara, Y., Ohta, M., Fukasawa, K., Katayama, I., Maruyama, S., 2000. Diamond-bearing and diamond-free metacarbonate rocks from Kumdy-Kol in the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *Island Arc*, **9**, 400-416.
- Ogasawara, Y., Sakamaki, K., Koga, I., 2012. Hydroxyl in garnets from Garnet Ridge, northern Arizona. *AGU Fall Meeting 2012 abstract*, V43A-2821.
- Ogasawara, Y., Sakamaki, K., Sato, Y., 2013. Water contents of garnets from the Garnet Ridge, northern Arizona: H₂O behavior underneath the Colorado Plateau. *AGU Fall Meeting 2013 abstract*, V23A-2754.
- Ohtani, E., 1979. Melting relation of Fe₂SiO₄ up to about 200 kbar. *Journal of Physics of the Earth*, **27**, 189-208.
- Ohtani, E., 2005. Water in the mantle. *Elements*, **1**, 25-30.
- Ohtani, E., Kumazawa, M., 1981. Melting of forsterite Mg₂SiO₄ up to 15 GPa. *Physics*

- of the Earth and Planetary Interiors, **27**, 32-38.
- Ohtani, E., Litasov, K., Hosoya, T., Kubo, T., Kondo, T., 2004. Water transport into the deep mantle and formation of a hydrous transition zone. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **143**, 255-269.
- Ohtani, E., Mizobata, H., Yurimoto, H., 2000. Stability of dense hydrous magnesium silicate phases in the systems $Mg_2SiO_4-H_2O$ and $MgSiO_3-H_2O$ at pressures up to 27 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, **27**, 533-544.
- Okamoto, K., Maruyama, S., 1999. The high-pressure synthesis of lawsonite in the MORB+ H_2O system. *American Mineralogist*, **84**, 362-373.
- Okamoto, K., Liou, J.G., Ogasawara, Y., 2000. Petrology of the diamond-grade eclogite in the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *Island Arc*, **9**, 379-399.
- Okamoto, K., Maruyama, S., 2004. The eclogite–garnetite transformation in the MORB+ H_2O system. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **146**, 283-296.
- Ono, S., 1998. Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions: implications for water transport in subduction zones. *Journal of Geophysical Research*, **103**, 18253-18267.
- Ono, S., Yasuda, A., 1996. Compositional change of majoritic garnet in a MORB composition from 7 to 17 GPa and 1400 to 1600 °C. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **96**, 171-179.
- O'Reilly, S.Y., Griffin, W.L., 2006. Imaging global chemical and thermal heterogeneity in the subcontinental lithospheric mantle with garnets and xenoliths: Geophysical implications. *Tectonophysics*, **416**, 289-309.
- O'Reilly, S.Y., Griffin, W.L., 2013. Mantle metasomatism. In: Harlov, D., Austrheim, H. (Eds), *Metasomatism and the chemical transformation of rock*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 471-533.
- Ota, T., Kobayashi, K., Kunihiro, T., Nakamura, E., 2008. Boron cycling by subducted lithosphere; insights from diamondiferous tourmaline from the Kokchetav ultrahigh-pressure metamorphic belt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 3531-3541.
- Panero, W.R., 2010. First principles determination of the structure and elasticity of hydrous ringwoodite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B3).
- Parkinson, C.D., Katayama, I., 1999. Present-day ultrahigh-pressure conditions of coesite inclusions in zircon and garnet: Evidence from laser Raman microspectroscopy. *Geology*, **27**, 979-982.
- Pawley, A.R., 1994. The pressure and temperature stability limits of lawsonite: implications for H_2O recycling in subduction zones. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **118**, 99-108.
- Peacock, S.M., 1990. Fluid processes in subduction zones. *Science*, **248**, 329-337.
- Peacock, S.M., 1993. The importance of blueschist→eclogite dehydration reactions in subducting oceanic crust. *Geological Society of America Bulletin*, **105**, 684-694.
- Pearson, D.G., Brenker, F.E., Nestola, F., McNeill, J., Nasdala, L., Hutchison, M.T., Matveev, S., Mather, K., Silversmit, G., Schmitz, S., Vekemans B., Vincze L., 2014. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*, **507**, 221-224.
- Perchuk, L.L., Sobolev, N.V., Yapaskurt, V.O., Shatsky, V.S., 1996. Relics of potassiumbearing pyroxenes from diamond-free pyroxene–garnet rocks of the

- Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *Doklady Akademii Nauk*, **348**, 790–795.
- Pistorius, C.W., Kennedy, G.C., 1960. Stability relations of grossularite and hydrogrossularite at high temperatures and pressures. *American Journal of Science*, **258**, 247-257.
- Poli, S., 1993. The amphibolite–eclogite transformation: an experimental study on basalt. *American Journal of Science*, **293**, 1061-1107.
- Poli, S., Schmidt, M.W., 1995. H₂O transport and release in subduction zones: Experimental constraints on basaltic and andesitic systems. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **100**, 299–314.
- Prouteau, G., Scaillet, B., Pichavant, M., Maury, R., 2001. Evidence for mantle metasomatism by hydrous silicic melts derived from subducted oceanic crust. *Nature*, **410**, 197-200.
- Ringwood, A.E., 1967. The pyroxene-garnet transformation in the earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **2**, 255-263.
- Ringwood, A.E., 1975. *Composition and Petrology of the Earth's Mantle*, McGraw-Hill, New York.
- Ringwood, A.E., Lovering, J.F., 1970. Significance of pyroxene-ilmenite intergrowths among kimberlite xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters*, **7**, 371-375.
- Rietmeur, F.J.M., 1996. Cellular precipitates of iron oxide in olivine in a stratospheric interplanetary dust particle. *Mineralogical Magazine*, **60**, 877-885.
- Risold, A.C., Trommsdorff, V., Grobety, B., 2001. Genesis of ilmenite rods and palisades along humite-type defects in olivine from Alpe Arami. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **140**, 619-628.
- Roden, M.F., Smith, D., McDowell, F.W., 1979. Age and extent of potassic volcanism on the Colorado Plateau. *Earth and Planetary Science Letters*, **43**, 279-284.
- Sakamaki, K., Ogasawara, Y., 2014. Hydroxyl in clinopyroxene and titanite in a UHP diamond-free garnet-clinopyroxene rock from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *International Geology Review*, **56**, 133-149.
- Sato, Y., Koga, I., Ogasawara, Y., 2014. Major element chemistry and inclusion/lamella mineralogy of garnets from the Garnet Ridge in the Colorado Plateau, northern Arizona. *AGU Fall Meeting 2014 abstract*, V13B-4777.
- Sato, Y., Ogasawara, Y., 2013. Inclusion/lamella mineralogy and chemical characteristics of garnets from the Garnet Ridge in the Colorado Plateau, northern Arizona. *AGU Fall Meeting 2013 abstract*, V23A-2756.
- Sautter, V., Haggerty, S.E., Field, S., 1991. Ultradeep (> 300 kilometers) ultramafic xenoliths: petrological evidence from the transition zone. *Science*, **252**, 827-830.
- Schertl, H.-P., Neuser, R. D., Sobolev, N.V., Shatsky, V.S., 2004. UHP-metamorphic rocks from Dora Maira/Western Alps and Kokchetav/Kazakhstan: New insights using cathodoluminescence petrography. *European Journal of Mineralogy*, **16**, 49-57.
- Schertl, H.-P., O'Brien, P.J., 2013. Continental crust at mantle depths: key minerals and microstructures. *Elements*, **9**, 261-266.
- Schertl, H.-P., Okay, A.I., 1994. A coesite inclusion in dolomite in Dabie Shan, China: Petrological and rheological significance. *European Journal of Mineralogy*, **6**, 995-1000.

- Schertl, H.-P., Sobolev, N.V., 2013. The Kokchetav Massif, Kazakhstan: “Type locality” of diamond-bearing UHP metamorphic rocks. *Journal of Asian Earth Sciences*, **63**, 5-38.
- Schmidt, M.W., 1996. Experimental constraints on recycling of potassium from subducted oceanic crust. *Science*, **272**, 1927.
- Schmidt, M.W., Poli, S., 1994. The stability of lawsonite and zoisite at high pressures: Experiments in CASH to 92 kbar and implications for the presence of hydrous phases in subducted lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, **124**, 105-118.
- Schmidt, M.W., Poli, S., 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth and Planetary Science Letters*, **163**, 361-379.
- Schulze, D.J., 2003. A classification scheme for mantle-derived garnets in kimberlite: a tool for investigating the mantle and exploring for diamonds. *Lithos*, **71**, 195-213.
- Schulze, D.J., Davis, D.W., Helmstaedt, H., Joy, B., 2015. Timing of the Cenozoic “Great Hydration” event beneath the Colorado Plateau: Th-Pb dating of monazite in Navajo volcanic field metamorphic eclogite xenoliths. *Geology*, **43**, 727-730.
- Schulze, D.J., Flemming, R.L., Shepherd, P.H., Helmstaedt, H., 2014. Mantle-derived guyanaite in a Cr-omphacitite xenolith from Moses Rock diatreme, Utah. *American Mineralogist*, **99**, 1277-1283.
- Schreyer, W., 1988. Experimental studies on metamorphism of crustal rocks under mantle pressures. *Mineralogical Magazine*, **52**, 1-26.
- Semken, S., 2003. Black rocks protruding up: the Navajo volcanic field. Geology of the Zuni Plateau. *New Mexico Geological Society Guidebook Guidebook*, **54**, 397-412.
- Shatsky, V.S., Jagoutz, E., Sobolev, N.V., Kozmenko, O.A., Parkhomenko, V.S., Troesch, M., 1999. Geochemistry and age of ultrahigh pressure metamorphic rocks from the Kokchetav Massif (Northern Kazakhstan). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **137**, 185–205.
- Shatsky, V.S., Pal’yanov, Y.N., Sokol, A.G., Tomilenko, A.A., Sobolev, N.V., 2005. Diamond formation in UHP dolomite marbles and garnet-pyroxene rocks of the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan: natural and experimental evidence. *International Geology Review*, **47**, 999-1010.
- Shatsky, V.S., Sobolev, N.V., Vavilov, M.A., 1995. Diamond-bearing metamorphic rocks of the Kokchetav Massif N Kazakhstan. In: Coleman, R.G., Wang, X. (Eds.), *Ultrahigh Pressure Metamorphism*. Cambridge University Press, pp. 427–455.
- Sheng, Y.-M., Xia, Q., Dallai, L., Yang, X.-Z., Hao, Y.-T., 2007. H₂O contents and D/H ratios of nominally anhydrous minerals from ultrahigh-pressure eclogites of the Dabie orogen, eastern China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 2079-2103.
- Shido, F., Miyashiro, A., Ewing, M., 1971. Crystallization of abyssal tholeiites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **31**, 251-266.
- Shimizu, R., Ogasawara, Y., 2013. Diversity of potassium-bearing tourmalines in diamondiferous Kokchetav UHP metamorphic rocks: a geochemical recorder from peak to retrograde metamorphic stages. *Journal of Asian Earth Sciences*, **63**, 39-55.

- Skogby, H., Rossman, G.R., 1989. OH⁻ in pyroxene: An experimental study of incorporation. *American Mineralogist*, **74**, 1059-1069.
- Sitnikova, E.S., 2010. The relationship of diamond grade with mineralogical–geochemical features of metamorphic rocks (Kumdy-Kol microdiamond deposit, Northern Kazakhstan). Unpublished Ph.D Thesis, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk (in Russian).
- Sitnikova, E.S., Shatsky, V.S., 2009. New FTIR spectroscopy data on the composition of the medium of diamond crystallization in metamorphic rocks of the Kokchetav Massif. *Russian Geology and Geophysics*, **50**, 842-849.
- Smith, D., 2013. Olivine thermometry and source constraints for mantle fragments in the Navajo Volcanic Field, Colorado Plateau, southwest United States: Implications for the mantle wedge. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **14**, 693-711.
- Smith, D.C., 1984. Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics. *Nature*, **310**, 641-644.
- Smith, D., Connelly, J.N., Manser, K., Moser, D.E., Housh, T.B., McDowell, F.W., Mack, L.E., 2004. Evolution of Navajo eclogites and hydration of the mantle wedge below the Colorado Plateau, southwestern United States. *Geochemistry, Geophys Geosystems*, **5**, 1-18.
- Smith, D., Levy, S., 1976. Petrology of the Green Knobs diatreme and implications for the upper mantle below the Colorado Plateau. *Earth and Planetary Science Letters*, **29**, 107-125.
- Smyth, J.R., Frost, D.J., 2002. The effect of water on the 410 km discontinuity: An experimental study. *Geophysical Research Letters*, **29**, 123-1–123-4.
- Sobolev, N.V., Lavrent'ev, J.G., 1971. Isomorphic sodium admixture in garnets formed at high pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **31**, 1-12.
- Sobolev, N.V., Shatsky, V.S., Liou, J.G., Zhang, R.Y., Hwang, S.-L., Shen, P., Chu, H.-T., Yui, T.F., Zayachkovsky, A.A., Kasymov, M.A., 2003. US–Russian Civilian Research and Development Fund Project: an origin of microdiamonds in metamorphics rocks of the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *Episodes*, **26**, 290–294.
- Sobolev, N.V., Shatsky, V.S., 1990. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation. *Nature*, **343**, 742-746.
- Song, S., Zhang, L., Liou, J.G., Niu, Y., 2005. Sodic amphibole exsolutions in garnet from garnet-peridotite, North Qaidam UHPM belt, NW China: Implications for ultradeep-origin and hydroxyl defects in mantle garnets. *American Mineralogist*, **90**, 814-820.
- Sun, S.S., Nesbitt, R.W., Sharaskin, A.Y., 1979. Geochemical characteristics of mid-ocean ridge basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, **44**, 119-138.
- Switzer, G.S., 1975. Composition of garnet xenocrysts from three kimberlite pipes in Arizona and New Mexico. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences*, **19**, 1-21.
- Takabe, S., Ogasawara, Y., Schertl, H.-P., 2014. Raman spectroscopic study of metamorphic diamonds in garnet-clinopyroxene rock from the Kokchetav Massif. *American Geophysical Union, Fall Meeting 2014 abstract*, V13B-4779.

- Terabayashi, M., Ota, T., Yamamoto, H., Kaneko, Y., 2002. Contact metamorphism of the Daulet Suite by solid-state emplacement of the Kokchetav UHP-HP metamorphic slab. *International Geology Review*, **44**, 819-830.
- Theunissen, K., Dobretsov, N.L., Korsakov, A., Travin, A., Shatsky, V.S., Smirnova, L., Boven, A., 2000a. Two contrasting petrotectonic domains in the Kokchetav megamélange (north Kazakhstan): Difference in exhumation mechanisms of ultrahigh-pressure crustal rocks, or a result of subsequent deformation?. *Island Arc*, **9**, 284-303.
- Theunissen, K., Dobretsov, N., Shatsky, V.S., Smirnova, L., Korsakov, A., 2000b. The diamond-bearing Kokchetav UHP massif in Northern Kazakhstan: exhumation structure. *Terra Nova*, **12**, 181-187.
- Tsujimori, T., Sisson, V.B., Liou, J.G., Harlow, G.E., Sorensen, S.S., 2006. Very-low-temperature record of the subduction process: A review of worldwide lawsonite eclogites. *Lithos*, **92**, 609-624.
- Usui, T., Kobayashi, K., Nakamura, E., Helmstaedt, H., 2007. Trace element fractionation in deep subduction zones inferred from a lawsonite-eclogite xenolith from the Colorado Plateau. *Chemical Geology*, **239**, 336-351.
- Usui, T., Nakamura, E., Helmstaedt, H., 2006. Petrology and geochemistry of eclogite xenoliths from the Colorado Plateau: Implications for the evolution of subducted oceanic crust. *Journal of Petrology*, **47**, 929-964.
- Usui, T., Nakamura, E., Kobayashi, K., Maruyama, S., Helmstaedt, H., 2003. Fate of the subducted Farallon plate inferred from eclogite xenoliths in the Colorado Plateau. *Geology*, **31**, 589-592.
- Van Roermund, H.L.M., Drury, M.R., Barnhoorn, A., De Ronde, A., 2001. Relict majoritic garnet microstructures from ultra-deep orogenic peridotites in western Norway. *Journal of Petrology*, **42**, 117-130.
- Vavilov, M.A., Sobolev, N.V., Shatsky, V.S., 1991. Micas of diamondiferous metamorphic rocks from Northern Kazakhstan. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **319**, 466-470 (in Russian).
- Vedder, W., Wilkins, R.W.T., 1969. Dehydroxylation and rehydroxylation oxidation and reduction of micas. *American Mineralogist*, **54**, 482.
- Wang, L., Essene, E.J., Zhang, Y., 1999. Mineral inclusions in pyrope crystals from Garnet Ridge, Arizona, USA: implications for processes in the upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **135**, 164-178.
- Watson, K.D., Kimberlite pipes of northeastern Arizona, In: Wyllie, P.J. (ed), *Ultramafic and Related Rocks*. John Wiley, New York, pp. 261-269.
- Watson, K.D., Morton, D.M., 1969. Eclogite inclusions in kimberlite pipes at Garnet Ridge, northeastern Arizona. *American Mineralogist*, **54**, 267-285.
- Withers, A.C., Wood, B.J., Carroll, M.R., 1998. The OH content of pyrope at high pressure. *Chemical Geology*, **147**, 161-171.
- Wu, X., Meng, D., Fan, X., Meng, X., Zheng, J., Mason, R., 2008. Defect microstructures in garnet, omphacite and symplectite from UHP eclogites, eastern Dabieshan, China: a TEM and FTIR study. *Mineralogical Magazine*, **72**, 1057-1069.
- Xia, Q., Sheng, Y., Yang, X., Yu, H., 2005. Heterogeneity of water in garnets from UHP eclogites, eastern Dabieshan, China. *Chemical Geology*, **224**, 237-246.

- Yasuda, A., Fujii, T., Kurita, K., 1994. Melting phase relations of an anhydrous mid-ocean ridge basalt from 3 to 20 GPa: Implications for the behavior of subducted oceanic crust in the mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **99**, 9401-9414.
- Yoshioka, N., Ogasawara, Y., 2005. Cathodoluminescence of microdiamond in dolomite marble from the Kokchetav Massif -Additional evidence for two-stage growth of diamond. *International Geology Review*, **47**, 703-715.
- Yoshioka, N., Muko, A., Ogasawara, Y., 2001. Extremely high diamond concentration in dolomite marble. In: *Extended Abstracts of UHPM Workshop*, pp. 51-55.
- Zhang, R.Y., Liou, J.G., 1996. Coesite inclusions in dolomite from eclogite in the southern Dabie Mountains, China: the significance of carbonate minerals in UHPM rocks. *American Mineralogist*, **81**, 181-186.
- Zhang, R.Y., Liou, J.G., 1998. Dual origin of garnet peridotites of Dabie-Sulu UHP terrane, eastern-central China. *Episodes*, **21**, 229-234.
- Zhang, R.Y., Liou, J.G., Ernst, W.G., Coleman, R.G., Sobolev, N.V., Shatsky, V.S., 1997. Metamorphic evolution of diamond-bearing rocks from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *Journal of Metamorphic Geology*, **15**, 479-496.
- Zhang, R.Y., Liou, J.G., Katayama, I., 2002. Petrologic characteristics and metamorphic evolution of diamond-bearing gneiss from Kumdý Kol. In: Parkinson, C.D., Katayama, I., Liou, J.G., Maruyama, S. (Eds.), *The Diamond-Bearing Kokchetav Massif, Kazakhstan*. Universal Academy Press Inc., Tokyo, Japan, pp. 213-233.
- Zhang, R.Y., Liou, J.G., Iizuka, Y., Yang, J.S., 2009. First record of K-cymrite in North Qaidam UHP eclogite, Western China. *American Mineralogist*, **94**, 222-228.
- Zhang, R. Y., Shu, J.F., Mao, H.K., Liou, J.G., 1999. Magnetite lamellae in olivine and clinohumite from Dabie UHP ultramafic rocks, central China. *American Mineralogist*, **84**, 564-569.

研究業績

(2017 年 1 月 31 日 現在)

種 類 別	題名, 発表・発行掲載誌名, 発表・発行年月, 連名者(申請者含む)
論文 (査読有)	<p>○Hydroxyl in clinopyroxene and titanite in a UHP diamond-free garnet-clinopyroxene rock from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. <i>International Geology Review</i>, 56 (2), 133-149, 2014 年, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yoshihide Ogasawara</p> <p>○Hydrous Na-garnet from Garnet Ridge; products of mantle metasomatism underneath the Colorado Plateau. <i>Progress in Earth and Planetary Science</i>, 3 (1), 1-17, 2016 年, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yuto Sato, Yoshihide Ogasawara</p>
学会発表 (査読有)	<p>H₂O behavior during UHP metasomatism –micro FT-IR study on diamond-free garnet-clinopyroxene rock from the Kokchetav Massif. Asia Oceania Geosciences Union 2011 8th Annual meeting, SE53-A007, 2011 年 8 月, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yoshihide Ogasawara</p> <p>Hydroxyl distributions in a product of UHP metasomatism: diamond-free garnet-clinopyroxene rock from the Kokchetav Massif. American Geophysical Union 2011 Fall meeting, V23E-2600, 2011 年 12 月, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Hidetoshi Morozumi, Yoshihide Ogasawara</p> <p>Coexistence of “wet-” and “dry-clinopyroxenes” in garnet-clinopyroxene rock from the Kokchetav Massif - Evidence for local heterogeneity of H₂O activity at the depth > 200 km. American Geophysical Union 2012 Fall meeting, V43A-2822, 2012 年 12 月, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yoshihide Ogasawara</p> <p>Hydroxyl in garnets from Garnet Ridge, northern Arizona. American Geophysical Union 2012 Fall meeting, V43A-2821, 2012 年 12 月, Yoshihide Ogasawara, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Itaru Koga</p> <p>Water contents of garnets from the Garnet Ridge, northern Arizona: H₂O behavior underneath the Colorado Plateau. American Geophysical Union 2013 Fall Meeting, V23A-2754, 2013 年 12 月, Yoshihide Ogasawara, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yuto Sato</p> <p>OH and H₂O of garnets in diamond-bearing and diamond-free garnet-clinopyroxene rocks from the Kumdy-kol area, Kokchetav Massif. American Geophysical Union 2013 Fall Meeting, V23A-2755, 2013 年 12 月, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yoshihide Ogasawara</p> <p>Occurrence of pyrope-rich garnets and large chemical variations of garnet porphyroblasts in the whiteschist from the Kulet area of the Kokchetav Massif. American Geophysical Union 2014 Fall Meeting, V13B-4780, 2014 年 12 月, Tomohiro Takebayashi, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yoshihide Ogasawara</p> <p>Significance of hydrous silicate lamellae in pyrope-rich garnets from the Garnet Ridge in the Colorado Plateau. American Geophysical Union 2014 Fall Meeting, V13B-4782, 2014 年 12 月, Yoshihide Ogasawara, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yuto Sato</p> <p>OH and H₂O distributions in garnet of diamond-free and diamond-bearing garnet-clinopyroxene rocks from the Kokchetav Massif. American Geophysical Union 2014 Fall Meeting, V13B-4775, 2014 年 12 月, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yoshihide Ogasawara, Hans-Peter Schertl</p>

種 類 別	題名, 発表・発行掲載誌名, 発表・発行年月, 連名者(申請者含む)
学会発表 (査読有)	<p>Water behavior in diamond-bearing and diamond-free garnet-clinopyroxene rocks from the Kokchetav Massif. Japan Geoscience Union Meeting 2015, SMP10-07, 2015 年 5 月, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yoshihide Ogasawara</p> <p>Mg-enrichment at retrograde stage of the Kokchetav UHPM-pyrope-rich rim of garnet porphyroblasts from the Kulet area-. Japan Geoscience Union Meeting 2015, SMP10-P03, 2015 年 5 月, Tomohiro Takebayashi, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yoshihide Ogasawara</p> <p>Petrology of garnet-clinopyroxene rocks from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. Japan Geoscience Union Meeting 2015, SMP10-P04, 2015 年 5 月, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Hans-Peter Schertl, Yoshihide Ogasawara</p> <p>Na and OH-bearing pyrope garnet-evidence of mantle metasomatism by ancient oceanic crusts underneath Colorado Plateau. Japan Geoscience Union Meeting 2015, SMP10-P05, 2015 年 5 月, Yoshihide Ogasawara, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yuto Sato</p> <p>Chemistry & inclusion/lamella mineralogy of garnet from the Garnet Ridge; Information of multi-stage mantle metasomatism. Japan Geoscience Union Meeting 2015, SMP10-P06, 2015 年 5 月, Yuto Sato, Itaru Koga, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yoshihide Ogasawara</p> <p>瀬戸内海手島に発達する小剪断帯の変形環境の推定. 日本地質学会第 122 年学術大会, R12-P-15, 2015 年 9 月, 矢野萌生, 坂巻邦彦, 高木秀雄, 荒井優祐</p> <p>Diversity of the Kokchetav metamorphic diamonds and their formations related with H₂O-rich fluid conditions. Geological Society of America Annual Meeting, 52-7, 2015 年 11 月, Yoshihide Ogasawara, Rentaro Shimizu, <u>Kunihiko Sakamaki</u></p> <p>Metamorphic diamond formation under H₂O-fluid conditions in diamond-bearing garnet-clinopyroxene rock from the Kokchetav Massif. American Geophysical Union 2015 Fall Meeting, V11C-3075, 2015 年 12 月, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yoshihide Ogasawara, Hans-Peter Schertl</p> <p>Fluid control of deeply subducted carbonate rocks and diamond formations by Intralab UHP metasomatism-modeling by the Kokchetav. American Geophysical Union 2015 Fall Meeting, V11C-3074, 2015 年 12 月, Yoshihide Ogasawara, <u>Kunihiko Sakamaki</u></p> <p>Diamond-bearing and diamond-free garnet-clinopyroxene rock from the Kokchetav Massif northern Kazakhstan; products of UHP metasomatism in deeply subducted continental materials. International Symposium “Metamorphic rocks and Metamorphism: Future Perspectives”, 25, 2016 年 3 月, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Hans-Peter Schertl, Yoshihide Ogasawara</p> <p>Diversity of the Kokchetav metamorphic diamonds and their formations related with H₂O-rich fluid conditions. International Symposium “Metamorphic rocks and Metamorphism: Future Perspectives”, SMP13-P02, 2016 年 3 月, Yoshihide Ogasawara, <u>Kunihiko Sakamaki</u></p>

種 類 別	題名, 発表・発行掲載誌名, 発表・発行年月, 連名者(申請者含む)
学会発表 (査読有)	<p>Discovery of H₂O inclusions in Kokchetav metamorphic diamond; diamond crystallization during metasomatism in UHP conditions. Japan Geoscience Union Meeting 2016, SMP13-P02, 2016 年 5 月, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yoshihide Ogasawara, Hans-Peter Schertl</p> <p>Diopside and magnetite lamellae in olivine xenocrysts from the Colorado Plateau: former ringwoodite?. 26th Goldschmidt Conference, 1925, 2016 年 6 月, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yuto Sato, Edward W. Marshall, Yoshihide Ogasawara</p> <p>Instraslab UHP metasomatism: a model for the evolution of deeply subducted carbonates and calc-silicates and the formation of diamond under H₂O fluid conditions. 26th Goldschmidt Conference, 2016 年 6 月, Yoshihide Ogasawara, <u>Kunihiko Sakamaki</u></p> <p>Discovery of composite diopside-magnetite lamellae in discrete olivine crystals from Colorado Plateau diatremes: indication of former hydrous ringwoodite. American Geophysical Union 2016 Fall Meeting, MR33A-2672, 2016 年 12 月, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Yuto Sato, Edward W. Marshall, Yoshihide Ogasawara</p> <p>Pyrope-grossular garnet in diamond-bearing UHP dolomite marble from the Kokchetav massif, Kazakhstan. American Geophysical Union 2016 Fall Meeting, MR33A-2673, 2016 年 12 月, Yoshihide Ogasawara, <u>Kunihiko Sakamaki</u>, Tomohiro Takebayashi, Hiroshi Suzuki, Takeaki Saito</p>