マントル中の強親鉄性元素にまつわる 3 つの謎

Three enigmas of highly siderophile elements in Earth's mantle

石川 晃 (Akira ISHIKAWA)*

Three enigmas of highly siderophile elements (HSE) in Earth's mantle, manifested by recent advances in HSE geochemistry of mantle peridotites, are reviewed in this paper. They are (1) the apparent overabundance of the HSE in the Earth's mantle compared to metal-silicate equilibrium, (2) supra-chondritic Pd/Ir and Ru/Ir ratios in primitive upper mantle (PUM) estimates, and (3) contrasting HSE patterns between massif- and xenolithic-peridotites. More studies on both natural and experiment-based data are clearly required for resolving these problems.

Keywords: Highly siderophile elements, Mantle, Peridotite

I. はじめに

ルテニウム(Ru), ロジウム(Rh), パラジウム(Pd), オスミウム(Os), イリジウム(Ir), 白金(Pt)からなる白金族元素と, 白金族元素ではないものの周期表で隣り合うレニウム(Re)および, 金(Au)は, 金属相-ケイ酸塩相の間の分配係数が 10000 を超える強親鉄性元素に分類される (Fig. 1)。強親鉄性元素は全地球レベルで見て金属核に濃集するため, 地球形成初期に起きた金属核の分離によりマントルにおける存在度は著しく低下する。また強親鉄性元素はケイ酸塩メルトへの溶解度が低く, なかでも Os-Ir-Ru はマントルの部分融解やマグマの結晶分化時には適合元素 (compatible element) として振る舞うため, 固相に濃集する性質がある。従って, マントルの部分融解によって生じたマグマが, 浅所へ移動・固化することにより形成された地殻における存在度は, マントル存在度をさらに下回る。このような特徴から, 全地球の原材料と見なされる各種コンドライト隕石, 典型的な上部マントル物質と考えられる比較的未分化なレゾライト質かんらん岩, 海洋地殻を構成している中央海嶺玄武岩の間には見事な濃度コントラストが形成されている (Fig. 2)。

コンドライト-地殻間の濃度差が 4–5 桁のオーダーに及んでいるイリジウムは, Alvarez *et al.* (1980) によって白亜紀-古第三紀境界層への異常濃縮が見出されて以降, 隕石衝突を検出する地球化学的トレーサとして盛んに測定がな

²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu
⁴³ Tc	⁴⁴Ru aw 101.07 mp 2607 K	⁴⁵Rh aw 102.91 mp 2237 K	⁴⁶Pd aw 106.42 mp 1827 K	⁴⁷ Ag
⁷⁵Re aw 186.21 mp 3459 K	⁷⁶Os aw 190.23 mp 3306 K	⁷⁷Ir aw 192.22 mp 2739 K	⁷⁸Pt aw 195.08 mp 2041 K	⁷⁹Au aw 196.97 mp 1337 K
Platinum-group elements (PGE)				

Fig. 1. A portion of the periodic table containing the highly siderophile elements, which includes the platinum-group elements (ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum), rhenium and gold. Elements are depicted with their atomic number, atomic weights, and melting point.

されてきた。イリジウムは中性子放射化分析の感度が高く, 古くより 1 ppb 程度の検出限界での非破壊分析が可能であったが, 他の強親鉄性元素については, 誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) の普及に伴い測定がより一般的となった。ICP-MS の感度・安定性の向上に応じて, 試料前処理が簡便化した現在では, 同位体希釈法との組み合わせ (ID-ICPMS) により, ロジウム, 金以外の強親鉄性元

Fig. 2. CI chondrite-normalized HSE abundances in chondritic meteorites (carbonaceous, ordinary, enstatite and Rumuruti; Horan *et al.*, 2003; Brandon *et al.*, 2005; Fischer-Gödde *et al.*, 2010; van Acken *et al.*, 2011), fertile peridotites (massif-type lherzolites, abyssal lherzolites, Hannuoba lherzolite xenoliths with Al_2O_3 contents > 2.0 wt%; Pearson *et al.*, 2004; Becker *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2009; Fischer-Gödde *et al.*, 2011) and mid-oceanic ridge basalts (MORB; Rehkämper *et al.*, 1999; Peucker-Ehrenbrink *et al.*, 2003; Bézou *et al.*, 2005). CI chondrite values are from Fischer-Gödde *et al.* (2010). Only isotope-dilution data were compiled.

素を数 ppt 程度の検出限界で同時測定するルーチンが広く利用されている。その結果、様々な地質学的試料に関するデータの蓄積が飛躍的に進み、Figure 2 に示したような存在度パターンの変化を実際のプロセスと結びつけて、より緻密な解読を試みる研究が増えている。本稿では、そのような過程であらわとなったマントル中の強親鉄性元素存在度に関する重要な未解明問題をまとめ、「三つの謎」と題して紹介する。

強親鉄性元素は、上述の「強親鉄性」、「固相濃集性」に加え、「放射改変系」を内包する重要な特徴を備えている。Re-Os および Pt-Os 放射壊変系は、強親鉄性元素存在度パターンが変化したタイミングを制約可能にするため、プロセス解読に実質欠かせない。オスミウム同位体に関する詳しい説明と最近の動向は、仙田ら(2012)にまとめられているため本稿では触れないが、そこで紹介されているマントル中のオスミウム同位体比不均質性についても、強親鉄性元素に関する重要な未解明問題の一つとして挙げられる

であろう。

II. 謎 1, 強親鉄性元素の過剰

地球形成初期に起きた金属核の分離がマントル中の強親鉄性元素存在度に本質的な役割を果たしたことに疑いはない。従って、マントルにおける存在度を正確に知ることは、核・マントルの分離・形成機構を制約する上で重要となる。地球マントルにおける各元素群の存在度は、古くより様々な手法を用いて推定されているが、強親鉄性元素に関しては天然かんらん岩試料の定量分析値が用いられる。我々が手にする天然かんらん岩試料は融解過程や変質過程を様々な程度に被っているが、Figure 2 の存在度バリエーションが示すように、固相濃集性の高い強親鉄性元素に関しては、マグマや流体の生成・移動・付加などに伴う濃度変化はさほど大きくない(Fig. 2)。一方、天然かんらん岩試料はあくまで最上部マントルの代表物質であり、深部マントルが同様の組成を持つとは限らない。従って、強親鉄性元素に限らず天然試料から推定されたマントルの存在度は Primitive Upper Mantle (PUM) と称されることが通例である。

Figure 3A には各元素群のマントル存在度推定値を CI コンドライトの含有量で規格化し、凝縮温度順に並べたプロットを示している。凝縮温度が 1300 K よりも低い揮発性元素は、地球集積時の衝突脱ガス効果がマントル中の濃度に多大な影響を及ぼしたことが期待される。一方、凝縮温度が 1300 K よりも高い難揮発性元素に認められる枯渇程度は、金属核の分離に支配されたことが期待される。実際、金属相にほとんど分配されない希土類元素やカルシウム、アルミニウムに代表される親石元素に対し、ニッケル、コバルトに代表される親鉄元素はおよそ 1/10 まで、強親鉄性元素は 1/100 程度枯渇していることが認められる。実はこの観察事実は、金属相-ケイ酸塩間の分配から予測される枯渇程度と全く矛盾しており(Figs. 3B, 3C)、強親鉄性元素の場合 5-10 桁オーダーの過剰となっている。この問題は、「マントル中の親鉄元素の過剰」と称され、地球科学における第一級の未解明問題として長らく君臨している。

この問題を解決するため、いくつもの仮説が提案されているが、(1)分離した金属相の一部がマントル中に残り残されたと考える「不完全分離仮説」(Arculus and Delano, 1981; Jones and Drake, 1982), (2)マグマオーシャンの底に値する高温高压条件下で最終的な金属核分離が起きたため、分配係数が全く異なっていたと考える「マグマオーシャン仮説」(Ringwood, 1977; Murthy, 1991), (3)金属核形成後も始原物質の集積が続き、マントルにだけ親鉄元素が付加されたとする「レイトベニア仮説」(Kimura *et al.*, 1974; Chou, 1978), の三つの異なるシナリオに集約される(Walker, 2009)。親鉄元素のコバルトとニッケルに注目した場合、マントルがコンドライト的な Co/Ni 比を持つこ

Fig. 3. (A) Element abundances in the Earth's primitive upper mantle (PUM normalized to CI chondrite and Mg) versus temperature of 50% condensation. The depletions of PUM in moderately siderophile (filled squares) and highly siderophile elements (filled circles) relative to refractory lithophile elements (open squares) are due to sequestration in the core. In contrast, the depletions of volatile elements (open circles) are a result of both volatile loss and core sequestration (Figure adapted from Wood *et al.*, 2006). (B) Comparison of measured (filled symbols) versus calculated (open symbols) PUM abundances of moderately siderophile elements and Pd (Figure modified after Righter, 2011). (C) Comparison of measured (filled circles) versus calculated (open circles) PUM abundances of highly siderophile elements (Figure adapted from Mann *et al.*, 2012).

とは、低圧下の金属相-ケイ酸塩相の分配関係からは単純に説明できないが、「不完全核分離仮説」においては、およそ 2.5% の液体金属相がマントルに取り残された場合 (Jones and Drake, 1986), 「マグマオーシャン仮説」においては、下部マントル最上部 (およそ 28 GPa) に及ぶマグマオーシャンが形成され、その底で金属核とケイ酸塩マグマの平衡が達成された場合 (Li and Agee, 1996), 「レイトベニア仮説」では、より後期に集積した酸化的なコンドライトからの金属鉄分離が阻害された (Wänke *et al.*, 1984) として、それぞれ説明可能である。

どの仮説が正しいかを判別する上で、分配係数の温度、圧力、組成、酸素フガシティー依存性を理解する実験的研究が本質的である。Righter (2011) によれば、中程度の親鉄元素およびパラジウムに関しては「マグマオーシャン仮説」により概ね説明がつけやすい (Fig. 3B)。しかし、強親鉄性元素の相対存在度がコンドライトと類似している特徴は、液体-固体金属相の分別を考える「不完全核分離仮説」はもとより、「マグマオーシャン仮説」でも説明が難しいことが最新の実験結果からも指摘されている (Mann *et al.*, 2012, Fig. 3C)。従って、マントルの「強親鉄性元素の過剰」と「コンドライト的な相対存在度」を説明するには「レイトベニア仮説」が最も都合が良い。実際、小天体の衝突頻度が地球形成から数億年間高かったことは、月面にみられるクレータ年代分布から広く認知されており、両者を基に「レイトベニア仮説」を支持する研究者は多い。

「レイトベニア仮説」が正しいとした場合、後期衝突物質はその後の地球進化の中でも、大気組成などの表層環境を支配したことが期待される。そのため、衝突物質の化学組成や衝突頻度の時代推移を様々な手法により制約する試みがなされている。冥王代の地球環境を直接的に記録しているジルコンからは、既に花崗岩大陸地殻が形成され、海水が地表を覆っていたことが示されている (Wilde *et al.*, 2001)。従って、衝突頻度の単調減少を仮定すると、後期衝突の大半は冥王代前半に完了したことがうかがわれる。一方、月のクレータ年代分布に見かけ上存在する 40–38 億年前のピークが、小天体衝突頻度の急激な上昇時期に対応すると考える「後期隕石重撃期 (もしくは後期隕石重爆撃期とも呼ばれる)」の存在を信じた場合、現在の地球マントルに含まれるほぼ全ての強親鉄性元素は 40–38 億年前の隕石衝突によりもたらされた可能性が考えられる。最近、38 億年前のグリーンランド、イスア地域を構成する岩石からタングステン同位体比 ($^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$) の正異常 (+0.1 ϵ) が一様に見出された (Willbold *et al.*, 2011)。この正異常が冥王代マントルの代表値だと考えると、太古代以降、現在に至るマントルが示す均一なタングステン同位体比 ($\epsilon_{\text{W}} = 0$) は、負異常 (−2 ϵ) を持つコンドライト様始原物質の後期衝突を反映した結果と解釈される。実際、タングステン同位体比の偏差と強親鉄性元素の過剰から独立に求まる後期衝突物質量は、現在のマントルの 0.5% 程度と良い一致

を示している。しかし、イスラ地域やその西方延長にあたるカナダ・ラブラドル地域に産する 38 億年前のかんらん岩は、太古代以降のマントルとはほぼ同程度の強親鉄性元素を含んでおり、タングステン同位体比に基づく解釈と整合性がとれていない(Bennett *et al.*, 2002; Ishikawa *et al.*, 2012)。このことは、「レイトベニア」と「後期隕石重撃期」の関係に限らず、両説が未だ仮説の域を超えていないことを示している。

III. 謎 2, コンドライトより高い Ru/Ir, Pd/Ir 比

「レイトベニア仮説」は地球マントルの「強親鉄性元素の過剰」と「コンドライト的な相対存在度」を同時に説明する最も都合が良い仮説であると前述した。しかし、この記述は厳密には正しくない。天然かんらん岩—コンドライト間における強親鉄性元素存在度パターンの差異については 90 年代から議論されていたが(Pattou *et al.*, 1996; Snow and Schmidt, 1998 など), 当時主流であった Ni-S Fire Assay による前処理法を使用した分析は技術的な不確定性が大きく、詳細な比較は実際上不可能であったといえる(Lorand *et al.*, 2008)。上記問題点を指摘した Becker *et al.* (2006) は、Carius tube 法あるいは High-Pressure Asher 法といった酸分解による前処理法と同位体希釈法の組み合わせで分析されたかんらん岩データのみを用いて PUM 値を更新し、地球マントルのパラジウムおよびルテニウムは各種コンドライトに比べ相対的に富む可能性を示した。

Becker *et al.* (2006) では、全岩 Al_2O_3 濃度を用いて部分融解の効果を補正しているが、Figure 2 に示した CI コンドライト規格パターンに注視すると、肥沃なかんらん岩には共通して Ru/Ir, Pd/Ir 比が若干高い特徴が認められることがわかる。これに対し Lorand *et al.* (2009) は、非常に枯渇したオマーンオフィオライトのハルツバージャイトも PUM と類似した濃度・パターンを示すことを強調し、Becker の推定値には二次的なメルト浸透作用に伴い硫化鉱物が付加するプロセスが反映されているとして異論を唱えている。以前から Lorand のグループは、強親鉄性元素の主要ホストである硫化鉱物の挙動を精力的に調べており、単一かんらん岩試料内でも硫化鉱物の組織(ケイ酸塩鉱物の粒間あるいは包有物として存在)・組成(銅やニッケルの割合)に応じて、強親鉄性元素パターンが系統的に異なる例を報告している。粒間に見られる銅に富んだ硫化鉱物はマントル深部において液相として存在したことが期待され、Os-Ir-Ru に比べ Pt-Pd-Re に富む「玄武岩的」な特徴を有する。従って、硫黄成分に過飽和な玄武岩質マグマが生成されかんらん岩を浸透しながら上昇する際に、マグマに含まれていた高密度の硫化物メルトが取り残されるというプロセスがマントル融解時に普遍的に生じている可能性は十分高い。

Figure 4A では様々な造構場に産するレゾライト、各種コンドライトの Ru/Ir, Pd/Ir 比を、最新の文献値を基

に比較している。レゾライトの Pd/Ir 比は部分融解あるいはメルト浸透の影響を反映し、比較的大きなバリエーションを有するため、基本的には各種コンドライトの組成範囲とオーバーラップする。一方、レゾライトの Ru/Ir 比は Pd/Ir 比に依らず比較的一定であり、各種コンドライトよりも一様に高い特徴が明瞭に認められる。メルト流入プロセスによりルテニウムに富む硫化物(例えば, laurite = RuS_2)がレゾライトへ付加したため Ru/Ir 比が上昇した可能性も考えられるが(Lorand *et al.*, 2010)、産状や岩相を問わず比較的一定になる特徴は、地球マントルが初生的に高い Ru/Ir 比を有すると考えた方が説明がしやすい。もしこれが事実だとすると「レイトベニア仮説」にとって一見都合が悪いため、既にいくつかの説明が試みられている。

Becker *et al.* (2006) はアポロ 17 号が月面から持ち帰った衝突溶融ガラスに同様の特徴が認められることに着目し、地球マントルは「後期隕石重撃期」において高い Ru/Ir, Pd/Ir 比を獲得した可能性に言及した。Puchtel *et al.* (2008) は月の衝突溶融・破砕物の強親鉄性元素濃度バリエーションが、各クレータにおけるインパクト(高濃度)とターゲット(低濃度)の混合を反映していることを利用して、6 つの異なるインパクトに含まれた強親鉄性元素の相対存在度を推定した。その結果、コンドライトに類似するインパクトに加え、アポロ 14 号により探査されたインブリウム盆地に由来する衝撃溶融物を形成したインパクトは、PUM と類似した Ru/Ir, Pd/Ir 比を持つことを示し、我々が隕石として手にしていない始原物質の存在を仄めかしている(Fig. 4B)。実際、ここ数年の間に強親鉄性元素濃度データが報告されたルムルチコンドライトは、他のコンドライトに比べ高い Ru/Ir 比を示すことがわかってきた(Fischer-Gödde *et al.*, 2010; van Acken *et al.*, 2011)。しかし、コンドライトのタイプ毎に認められる強親鉄性元素パターンの差異がどのようなプロセスを反映するのかは未だ不明であり、この説の正否は今後の隕石研究の進展に依るところが大きい。

Fischer-Gödde and Becker (2012) はアポロ 16 号により採取された月の衝撃溶融物に対し Puchtel *et al.* (2008) と同様のアプローチを適用した結果、PUM よりもさらに高い Ru/Ir, Pd/Ir 比を持つ、むしろ分化した鉄隕石に由来するインパクトの存在を明らかにした。彼らはこの結果から、地球マントルの強親鉄性元素存在度を説明する「レイトベニア」は 80% の炭素質コンドライトと 20% の鉄隕石から構成されたと主張している(Fig. 4B)。この説も上記の Puchtel *et al.* (2008) と同様に、「レイトベニア」あるいは「後期隕石重撃期」に地球に集積した物質が持つ化学的特徴が、現在の地球マントルに残存している点で共通している。これらの説は「地球の原材料物質が何か」という根源的問題と直結しており、強親鉄性元素に限らず他元素の同位体トレーサ(例えば、酸素、クロム、ニッケル

Fig. 4. Ratio diagrams of Ru/Ir versus Pd/Ir. (A) shows variations of chondritic meteorites (open circles: carbonaceous, ordinary and enstatite chondrites; gray circles: Rumuruti) and fertile lherzolites from massifs (gray diamonds) and xenoliths (filled diamonds). Data sources as in Figure 2. Earth's PUM (large open diamond) and mean CI (large open circle) values are from Becker *et al.* (2006) and Fischer-Gödde *et al.* (2010), respectively. (B) shows variations of impactor components identified from the lunar impact melt rocks (filled circles: Norman *et al.*, 2002; Puchtel *et al.*, 2008; Fischer-Gödde and Becker, 2012) in comparison to ratios of IVA (gray squares: McCoy *et al.*, 2011), IA and other (filled and open squares, respectively: Tagle *et al.*, 2009) iron meteorites, Earth's PUM (open diamond) and chondrites (grey field; Rumuruti chondrites are not included). Suprachondritic Ru/Ir and Pd/Ir of the Earth's PUM may be explained by a mixing ratio of ~80% chondrite-like material and ~20% of a fractionated iron meteorite-like component (a dotted line adapted from Fischer-Gödde and Becker, 2012).

ル、タングステンなど)とも整合性を保つことが求められる。

一方、今後近いうちに検討されるべき課題として、地球マントルの高い Ru/Ir, Pd/Ir 比は初期地球内部で起きた分別過程を反映すると考える説がある (Righter *et al.*, 2008)。実際、「強親鉄性元素の過剰」の大部分は「レイトベニア」が担っているが、「マグマオーシャン」時にパラジウム、ルテニウムが一部マントルに分配されたためコンドライト的な相対存在度から多少ずれたと考えるハイブリッドモデルは現実的な説明を与えうる急先鋒であろう。また次節に触れるが、マントルかんらん岩の研究においても、未だ明確にされていない強親鉄性元素の分別過程が地球内部に存在することは明白であり、今後さらなる天然試料の解析や高温高压実験の成果から、PUM 値が更新されることにより問題が解決される可能性も十分ありうる。

IV. 謎3、マントル捕獲岩 ≠ マントル岩体？

Jagoutz *et al.* (1979) は地球マントルの化学組成を天然かんらん岩から論じた先駆的研究として広く知られる。この論文では、世界 35 カ所のアルカリ玄武岩から採取されたスピネルレルゾライト捕獲岩を岩石学的に精査し、始原的グループとして厳選された 6 試料 (Eifel, Germany; Massif Central, France; Kapfenstein, Austria; Kibourne Hole, New Mexico; San Carlos, Arizona, Portirilo, New Mexico) の全岩化学分析値を基に始原マントル (PUM) の元素存在度が推

定されている。これらの試料は、地球マントルが各種コンドライトに比べ高い Mg/Si, Al/Si 比を持つ可能性を示した点で特に有名であるが、前述の Becker *et al.* (2006) によって更新された PUM における強親鉄性元素存在度の推定には一切利用されていない。というのも、なぜかアルカリ玄武岩から採取されたスピネルレルゾライト捕獲岩は、岩体から採取されたレルゾライトに比べて、系統的にオスミウム濃度が低い傾向を持つためである (Fig. 5A)。

この問題点を初めて指摘した Handler *et al.* (1999) は、東オーストラリアに産するマントル捕獲岩の強親鉄性元素存在度の系統的分析から、全岩の Cu/S 比と Ir/Os 比の相関関係を見出し、捕獲岩がマグマにより地表にもたらされる際、あるいは表層へ定置した後の二次的な作用によりオスミウムが硫黄と共に溶脱したと考えた。しかし、キンバライトにより表層にもたらされた太古代クラトン下に由来するかんらん岩捕獲岩は、レルゾライト岩体とほぼ同等のオスミウム濃度を保持していることから (Fig. 5B), Pearson *et al.* (2004) はアルカリ玄武岩から採取された捕獲岩に限ってオスミウムが低くなる特別なプロセスを考える必要性を強調している。微量元素濃度の増加や含水鉱物の結晶化を伴うメタソマティズムについては、それぞれの地域において本質的に異なるプロセスが作用したとは考え難い。また、Jagoutz *et al.* (1979) により分析されたスピネルレルゾライト捕獲岩は、希土類元素などの液相濃集元素パターンから判断する限り、メタソマティズムの影響はほと

Fig. 5. CI chondrite-normalized HSE abundances in (A) Alkali basalt-borne lherzolite xenoliths from USA (Kilbourne Hole: Harvey *et al.*, 2011), Siberia (Vitim: Pearson *et al.*, 2004), eastern Australia (Handler and Bennett, 1999), western Europe (Eifel: Fischer-Gödde *et al.*, 2011), northwest Africa (Middle Atlas: Wittig *et al.*, 2010a), (B) kimberlite-borne peridotite xenoliths collected from the Kaapvaal (Pearson *et al.*, 2004), Slave (Irvine *et al.*, 2003) and North Atlantic (Wittig *et al.*, 2010b) Cratons, (C) Alkali basalt-borne xenoliths collected from Yangyuan and Hannuoba (grey field) in North China Craton (Becker *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2010) and (D) alnöite-borne harzburgite and lherzolite (grey field) xenoliths from Malaita, Solomon Islands (Ishikawa *et al.*, 2011a). Grey fields in (A) and (B) show the range of fertile peridotite with Al_2O_3 contents > 2.0 wt% (data sources as in Fig. 2). CI chondrite values are from Fischer-Gödde *et al.* (2010). Only isotope-dilution data were compiled.

んど無いようにみえる。このような理由から、オスミウム濃度低下を生じたプロセスの実態は未だよくわかっていない。

北中国クラトンの Hannuoba に産するアルカリ玄武岩 (24–14 Ma) から得られたスピネルレルゾライト捕獲岩は、例外的に岩体試料と類似する強親鉄性元素パターンを示すことが知られており、主要元素組成、硫黄濃度、オスミウム同位体との間に認められる相関から、原生代に生じた部分融解作用に伴う濃度変化を記録していると考えられている (Gao *et al.*, 2002; Becker *et al.*, 2006)。一方、Hannuoba の南方約 100 km に噴出した Yangyuan アルカリ玄武岩 (35–30 Ma) から採取されたスピネルレルゾライト捕獲岩は、主要元素組成が Hannuoba 産捕獲岩と大差ないにもかかわらず、硫黄、オスミウム、パラジウム、レニウムに乏しい特徴を示す (Fig. 5C)。両者の違いを詳細に検討した Liu *et al.* (2010) は、硫化鉱物の存在度やスピネルに含まれる三価鉄が系統的に異なることを見出し、Hannuoba と同様の融解履歴を持っていた Yangyuan 産捕獲岩が、酸化的な条件下で二次的なメルト流入 (メタソマティズム) を被ったため、硫化鉱物のメルトへの融解に応じて強親鉄性元素パターンが大きく変化したとしている。この解釈は、前述の Handler *et al.* (1999) の主張とは異なり、マントル内部の酸化還元状態が強親鉄性元素の挙動を支配

する重要な因子となっていることを明確に指摘している。

Ishikawa *et al.* (2011a, 2011b) はオントンジャワ海台リソスフェアに由来するソロモン諸島・マライタ島に産するかんらん岩捕獲岩のオスミウム同位体、強親鉄性元素濃度を系統的に分析した。本地域の捕獲岩は海洋プレート内に生じたアルノアイト (メリライトを含む超苦鉄質ランプロファイアー) マグマ活動により、約 120 km 深度に至る海台下リソスフェアセクションの様々な深度から表層にもたらされている (Ishikawa *et al.*, 2004)。Figure 4D では、平衡温度が 1200 °C 以下を示すリソスフェア浅部—中部 (< 95 km) に由来するレルゾライトとハルツバーチャイトの強親鉄性元素パターンを比較している。レルゾライトに関しては、前述の Hannuoba 産捕獲岩やレルゾライト岩体試料と全く相等しい強親鉄性元素パターンを示している。一方、ハルツバーチャイトは、前述の Yangyuan 産捕獲岩やその他世界中のアルカリ玄武岩産スピネルレルゾライト捕獲岩と類似して、低いオスミウム、白金、パラジウム、レニウム濃度で特徴付けられるパターンを示す。このような岩相と対応した明瞭な違いは、二次的な変質やメルト流入による影響というよりもむしろ、ハルツバーチャイト形成すなわち部分融解プロセスに直接関与していることが期待される。

マライタ島のハルツバーチャイトが示す一連の強親鉄性

元素パターンで注目すべき点は、あたかも希土類元素パターンのように、全体的な濃度低下に従い分別程度が次第に大きくなる点である。すなわち、ある条件下ではこれら強親鉄性元素が液相濃集元素として振る舞い、パターンから判断するにオスミウムよりイリジウム、イリジウムよりもルテニウムの方が固相に残りやすい性質があるらしい。この観察事実は、マントル内部においてルテニウム濃集機構の存在を示唆する点で極めて重要であり、前述の PUM 推定値の問題とも深くリンクする可能性がある。具体的にどのような条件下で一連のパターンが再現されるのかは目下検討中であるが、メルト流入に伴う融解過程(開放的融解)で酸化的雰囲気が達成された場合、固相—液相の分配関係が通常と大幅に異なるのかもしれない。すなわち、強親鉄性元素のホストとなる硫化鉱物や白金族金属相の安定関係、あるいは液相やその他鉱物相との分配関係は、温度、圧力とともに酸素 fugacity に敏感であることがうかがえる。このことは、強親鉄性元素から天然現象の理解を深めるアプローチの特異性・有用性を示していると同時に、実験的研究が今後の新展開にとって重要な鍵を握っていることを表している。

謝 辞 京都大学の小木曾哲博士からは本稿を改訂する上で有益なコメントをいただいた。また、金沢大学の森下知晃博士には本稿を書く機会を与えていただいた。これらの方々に感謝する。

引用文献

- Alvarez, L., Alvarez, W., Asaro, F. and Michel, H. (1980): Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*, **208**, 1095–1108.
- Arculus, R.J. and Delano, J.W. (1981): Siderophile element abundances in the upper mantle: evidence for a sulfide signature and equilibrium with the core. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1331–1343.
- Becker, H., Horan, M.F., Walker, R.J., Gao, S., Lorand, J.-P. and Rudnick, R.L. (2006): Highly siderophile element composition of the Earth's primitive upper mantle: Constraints from new data on peridotite massifs and xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 4528–4550.
- Bennett, V.C., Nutman, A.P. and Esat, T.M. (2002): Constraints on mantle evolution from Os-187/Os-188 isotopic compositions of Archean ultramafic rocks from southern West Greenland (3.8 Ga) and Western Australia (3.46 Ga). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 2615–2630.
- Bézos, A., Lorand, J.-P., Humler, E. and Gros, M. (2005): Platinum-group element systematics in Mid-Oceanic Ridge basaltic glasses from the Pacific, Atlantic, and Indian Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 2613–2627.
- Brandon, A.D., Humayun, M., Puchtel, I.S. and Zolensky, M.E. (2005): Re-Os isotopic systematics and platinum group element composition of the Tagish Lake carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 1619–1631.
- Chou, C.-L. (1978): Fractionation of siderophile elements in the Earth's upper mantle. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 9th* 219–230.
- Fischer-Gödde, M., Becker, H. and Wombacher, F. (2010): Rhodium, gold and other highly siderophile element abundances in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 356–379.
- Fischer-Gödde, M., Becker, H. and Wombacher, F. (2011): Rhodium, gold and other highly siderophile elements in orogenic peridotites and peridotite xenoliths. *Chem. Geol.*, **280**, 365–383.
- Fischer-Gödde, M. and Becker, H. (2012): Osmium isotope and highly siderophile element constraints on ages and nature of meteoritic components in ancient lunar impact rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **77**, 135–156.
- Gao, S., Rudnick, R.L., Carlson, R.W., McDonough, W.F. and Liu, Y.-S. (2002): Re-Os evidence for replacement of ancient mantle lithosphere beneath the North China craton. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **198**, 307–322.
- Handler, M.R. and Bennett, V.C. (1999): Behaviour of Platinum-group elements in the subcontinental mantle of eastern Australia during variable metasomatism and melt depletion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3597–3618.
- Handler, M.R., Bennett, V.C. and Dreibus, G. (1999): Evidence from correlated Ir/Os and Cu/S for late-stage Os mobility in peridotite xenoliths: implications for Re-Os systematics. *Geology*, **27**, 75–78.
- Harvey, J., Dale, C.W., Gannoun, A. and Burton, K.W. (2011): Osmium mass balance in peridotite and the effects of mantle-derived sulphides on basalt petrogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 5574–5596.
- Horan, M.F., Walker, R.J., Morgan, J.W., Grossman, J.N. and Rubin, A.E. (2003): Highly siderophile elements in chondrites. *Chem. Geol.*, **196**, 27–42.
- Irvine, G.J., Pearson, D.G., Kjarsgaard, B.A., Carlson, R.W., Kopylova, M.G. and Dreibus, G. (2003): A Re-Os isotope and PGE study of kimberlite-derived peridotite xenoliths from Somerset Island and a comparison to the Slave and Kaapvaal cratons. *Lithos*, **71**, 461–488.
- Ishikawa, A., Maruoka, T., Dale, C.W. and Pearson, D.G. (2011a): Trans-Lithospheric Variations in Highly Siderophile Elements beneath the Ontong Java Plateau. *Mineral. Mag.*, **75**, 1086.
- Ishikawa, A., Maruyama, S. and Komiya, T. (2004): Layered lithospheric mantle beneath the Ontong Java Plateau: implications from xenoliths in alnöite, Malaita, Solomon Islands. *J. Petrol.*, **45**, 2011–2044.
- Ishikawa, A., Pearson, D.G. and Dale, C.W. (2011b): Ancient Os isotope signatures from the Ontong Java Plateau lithosphere: tracing lithospheric accretion history. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **301**, 159–170.
- Ishikawa, A., Shimojo, M., Suzuki, K., Collerson, K.D. and Komiya, T. (2012): Search for Early Archean mantle lacking the late-veener component. *Mineral. Mag.*, in press.
- Jagoutz, E., Palme, H., Baddenhausen, H., Blum, K., Cendales, M., Dreibus, G., Spettel, B., Lorenz, V. and Wänke, H. (1979): The abundances of major, minor and trace elements in the earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 10th*, 2031–2050.
- Jones, J.H. and Drake, M.J. (1982): An experimental geochemical approach to early planetary differentiation. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.*, **13**, 369–370.
- Jones, J.H. and Drake, M.J. (1986): Geochemical constraints on core formation in the Earth. *Nature*, **322**, 221–228.
- Kimura, K., Lewis, R.S. and Anders, E. (1974): Distribution of

- gold and rhenium between nickel-iron and silicate melts: implications for the abundance of siderophile elements on the Earth and Moon. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 683–701.
- Li, J. and Agee, C.B. (1996): Geochemistry of mantle-core differentiation at high pressure. *Nature*, **381**, 686–689.
- Liu, C.-Z., Snow, J.E., Brüggmann, G., Hellebrand, E. and Hofmann, A.W. (2009): Non-chondritic HSE budget in Earth's upper mantle evidenced by abyssal peridotites from Gakkel ridge (Arctic Ocean). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **283**, 122–132.
- Liu, J.G., Rudnick, R.L., Walker, R.J., Gao, S., Wu, F.Y. and Piccoli, P.M. (2010): Processes controlling highly siderophile element fractionations in xenolithic peridotites and their influence on Os isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **297**, 287–297.
- Lorand, J.P., Alard, O. and Godard, M. (2009): Platinum-group element signature of the primitive mantle rejuvenated by melt-rock reactions: evidence from Sumail peridotites (Oman Ophiolite). *Terra Nova*, **21**, 35–40.
- Lorand, J.-P., Alard, O. and Luguët, A. (2010): Platinum-group element micronuggets and refertilization process in Lherz orogenic peridotite (northeastern Pyrenees, France). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **289**, 298–310.
- Lorand, J.-P., Luguët, A., Alard, O., Bézoz, A. and Meisel, T. (2008): Abundance and distribution of platinum-group elements in orogenic lherzolites; a case study in a Fontete Rouge lherzolite (French Pyrénées). *Chem. Geol.*, **248**, 174–194.
- Mann, U., Frost, D.J., Rubie, D.C., Becker, H. and Audétat, A. (2012): Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir and Pt between liquid metal and silicate at high pressures and high temperatures: Implications for the origin of highly siderophile element concentrations in the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **84**, 593–613.
- McCoy, T.J., Walker, R.J., Goldstein, J.I., Yang, J., McDonough, W.F., Rumble, D., Chabot, N.L., Ash, R.D., Corrigan, C.M., Michael, J.R. and Kotula, P.G. (2011): Group IVA irons: New constraints on the crystallization and cooling history of an asteroidal core with a complex history. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 6821–6843.
- Murthy, V. (1991): Early differentiation of the Earth and the problem of mantle siderophile elements; a new approach. *Science*, **253**, 303–306.
- Norman, M.D., Bennett, V.C. and Ryder, G. (2002): Targeting the impactors: siderophile element signatures of lunar impact melts from Serenitatis. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **202**, 217–228.
- Pattou, L., Lohand, J.P. and Gros, M. (1996): Non-chondritic platinum-group element ratios in the Earth's mantle. *Nature*, **379**, 712–715.
- Pearson, D.G., Irvine, G.J., Ionov, D.A., Boyd, F.R. and Dreibus, G.E. (2004): Re–Os isotope systematics and platinum group element fractionation during mantle melt extraction: a study of massif and xenolith peridotite suites. *Chem. Geol.*, **208**, 29–54.
- Peucker-Ehrenbrink, B., Bach, W., Hart, S.R., Blusztajn, J. and Abbruzzese, T. (2003): Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations in oceanic crust from DSDP/ODP sites 504 and 417/418. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **4**, 10.1029/2002GC000414.
- Puchtel, I.S., Walker, R.J., James, O.B. and Kring, D.A. (2008): Osmium isotope and highly siderophile element systematics of lunar impact melt breccias: implications for the late accretion history of the Moon and Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 3022–3042.
- Rehkämper, M., Halliday, A.N., Fitton, J.G., Lee, D.-C., Wieneke, M. and Arndt, N.T. (1999): Ir, Ru, Pt and Pd in basalts and komatiites: new constraints for the geochemical behavior of the platinum-group elements in the mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3915–3934.
- Righter, K. (2011): Prediction of metal–silicate partition coefficients for siderophile elements: An update and assessment of PT conditions for metal–silicate equilibrium during accretion of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **304**, 158–167.
- Righter, K., Humayun, M. and Danielson, L. (2008): Partitioning of palladium at high pressures and temperatures during core formation. *Nature Geoscience*, **1**, 321–323.
- Ringwood, A.E. (1977): Composition of core and implications for origin of Earth. *Geochem. J.*, **11**, 111–135.
- 仙田量子, 石川 晃, 鈴木勝彦 (2012): 海洋底かんらん岩のオスミウム同位体組成. 岩石鉱物科学, **41**, 211–221.
- Snow, J.E. and Schmidt, G. (1998): Constraints on Earth accretion deduced from noble metals in the oceanic mantle. *Nature*, **391**, 166–169.
- Tagle, R., Schmitt, R.T. and Erzinger, J. (2009): Identification of the projectile component in the impact structures Rochechouart, France and Saaksjarvi, Finland: Implications for the impactor population for the earth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 4891–4906.
- van Acken, D., Brandon, A.D. and Humayun, M. (2011): High-precision osmium isotopes in enstatite and Rumuruti chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 4020–4036.
- Walker, R.J. (2009): Highly siderophile elements in the Earth, Moon and Mars: Update and implications for planetary accretion and differentiation. *Chemie der Erde-Geochemistry*, **69**, 101–125.
- Wänke, H., Dreibus, G. and Jagoutz, E. (1984): Mantle chemistry and accretion history of the Earth. In *Archaean Geochemistry* (Kröner, A. et al., Eds.). Springer Verlag, Berlin, 1–24.
- Wilde, S.A., Valley, J.W., Peck, W.H. and Graham, C.M. (2001): Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. *Nature*, **409**, 175–178.
- Willbold, M., Elliott, T. and Moorbath, S. (2011): The tungsten isotopic composition of the Earth's mantle before the terminal bombardment. *Nature*, **477**, 195–198.
- Wittig, N., Pearson, D.G., Baker, J.A., Duggen, S. and Hoernle, K. (2010a): A major element, PGE and Re–Os isotope study of Middle Atlas (Morocco) peridotite xenoliths: Evidence for coupled introduction of metasomatic sulphides and clinopyroxene. *Lithos*, **115**, 15–26.
- Wittig, N., Webb, M., Pearson, D.G., Dale, C.W., Ottley, C.J., Hutchison, M., Jensen, S.M. and Luguët, A. (2010b): Formation of the North Atlantic Craton: Timing and mechanisms constrained from Re–Os isotope and PGE data of peridotite xenoliths from SW Greenland. *Chem. Geol.*, **276**, 166–187.
- Wood, B.J., Walter, M.J. and Wade, J. (2006): Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature*, **441**, 825–833.