

# リチウム同位体が拓く地殻流体科学

西尾嘉朗<sup>1)</sup>

## 1. 地殻流体科学: Geofluid Science

水は地球表層で生きる生物には必要不可欠なものであると同時に、地球内部の地学現象にも大きく関わる。地球内部における元素分別は、(1) 溶融が関与するもの、(2) 水溶液が関与するもの、の2つに大別される(Iwamori and Albarede, 2008)。特に、地殻深部における水が媒介する元素分別は、資源鉱床形成や固体地球の化学進化において重要な事象である。また、地殻深部における水の挙動は、内陸地震の発生やテクトニクスにも大きな影響を与えている。日本列島で発生した大規模な内陸地震に注目すると、決してランダムに起こっているのではなく、「ひずみ集中帯」と呼ばれる比較的限られた場所で発生していることが提唱された(Sagiya *et al.*, 2000)。そして、この内陸の特定領域に地震多発帯を作り出す不均質構造に「地殻深部流体」の関与が指摘されている(Iio *et al.*, 2002)。それでは、この「ひずみ集中帯」を作り出す「地殻深部流体」はどこから来たのであろうか? 日本列島はプレート収束域であることから、「地殻深部流体」と「スラブ流体」との関連性の解明が待たれる。内陸大地震の発生予測は、海溝付近の大地震の発生予測に比べて極めて遅れている。もし、地殻深部流体が内陸地震発生に大きく関わっているなら、その流れ(フラックス)に関する知見は、内陸地震の発生周期に関する我々の理解を深めてくれるかもしれない。このように、「地殻深部流体」は、多くの点が不明のまま残る地球科学において残された1級の研究課題である。

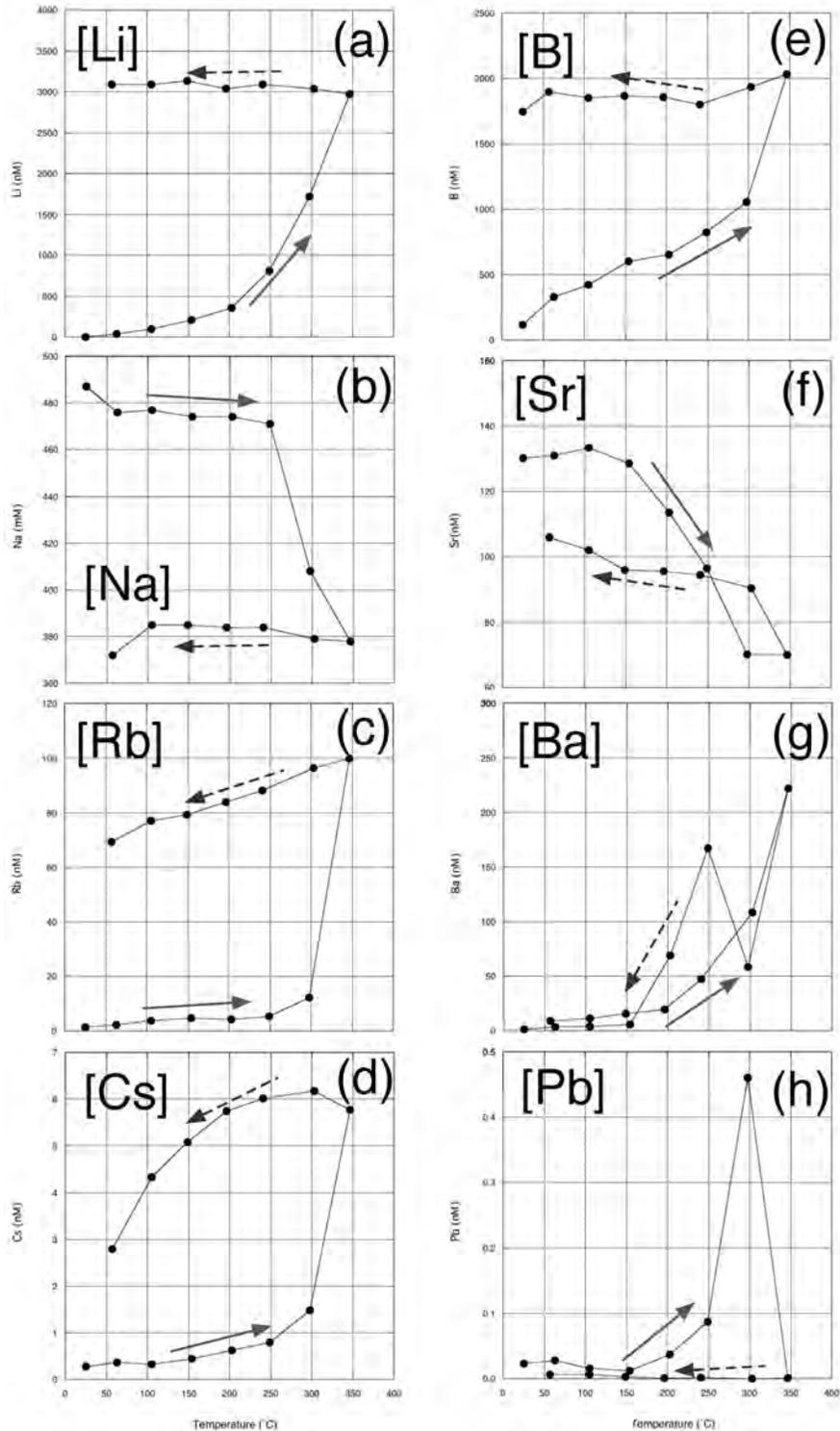
## 2. 地殻流体の新しい研究ツールとしてのリチウム同位体

広範囲の流体分布を視覚的に見せてくれる三次元地震波トモグラフィーや電気比抵抗構造といった地球物理学的手法は、地殻流体の起源の解明において極めて強力なツールであるが、流体が濃集していないと検出できない。そこで、同位体等の物質科学的情報を併せて用いることで、地殻深部流体の起源により高度に迫れることができるはずである。しかし、地殻深部流体を直接採取することは不可能である。そこで、湧水や掘削孔水といった地表で手に入れることができる水試料から間接的に「地殻深部流体」を探ることになる。しかし、地殻深部流体上昇時には、表層水(surface water)の混入や、上部地殻物質との反応による攪乱の影響は大きく、地表付近で採取できる水試料から地殻深部流体に関する情報を得ることは極めて困難であった。

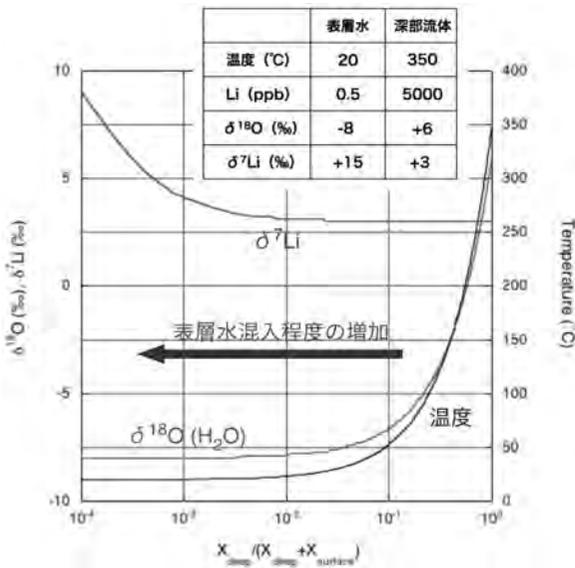
第1図は、堆積物と水が共存する系において、800 barの圧力下で、温度を25℃から350℃まで加熱後に冷却した際の、流体中の元素濃度の変化を示した結果である(You *et al.*, 1996)。水/岩石の重量比は、実験開始時には3から、加熱冷却後には1.5となっている(You *et al.*, 1996)。第1図aに示すように、Liは系の温度が上昇すると共に急激に流体中のLi濃度が上昇する。そして、高温を経験して流体相に抽出されたLiは、温度降下時にも沈殿鉱物に取り込まれずに流体相に留まる。この実験結果は、低温しか経験していない表層水に比べて、高温を経験した深部流体は有意にLiに富んでいることを示唆する。そして、この高い $\text{Li}_{\text{深部流体}}/\text{Li}_{\text{表層水}}$ 比は、深部流体が地表まで上昇する際の表層水混入の影響が、Liは他の元素に比べて小さいことを意味する。そして、Liは ${}^6\text{Li}$ (7.5%)と ${}^7\text{Li}$

1) 独立行政法人 海洋研究開発機構 高知コア研究所  
〒783-8502 高知県南国市物部乙200

キーワード: リチウム, 同位体, 地殻流体, スラブ流体, MC-ICP-MS



第1図 堆積物と水が共存する系において、800barの圧力下で、温度を25°Cから350°Cまで加熱後に冷却した際の、流体中の元素濃度の変化を示した結果である(You *et al.*, 1996)。水/岩石の重量比は、実験開始時には3から、加熱冷却後には1.5 (You *et al.*, 1996)。



第2図 表層水混入程度の増加によって、深部流体のLi同位体比と水の酸素同位体比と水温が受ける影響。深部流体成分としては、著者が測定した中で最も高Li濃度の湧水試料(Li濃度は5ppm：未発表データ)を用いた。表層水データは、Huh *et al.*, (1998)の河川水データ。

(92.5%)といった2つの安定同位体を持つため、このLiの安定同位体比( $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ )は、地殻深部流体の起源に関して強力なツールとなることが期待される。

第2図は、表層水混入程度が増加によって、深部流体のLi同位体比と水の酸素同位体比と水温が受ける影響を計算したものである。Li同位体比( $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ )は、標準試料であるL-SVECの $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比からのずれを千分率(‰)で、 $\delta^7\text{Li}$ 値として表される( $\delta^7\text{Li} = [{}^7\text{Li}/^6\text{Li}]_{\text{sample}} / [{}^7\text{Li}/^6\text{Li}]_{\text{L-SVEC standard}} - 1 \times 1000$ )。深部流体成分としては、著者が測定した中で最も高Li濃度の湧水試料(Li濃度は5ppm：未発表データ)を用いた。表層水データは、既に発表されている河川水データを用いた(Huh *et al.*, 1998)。

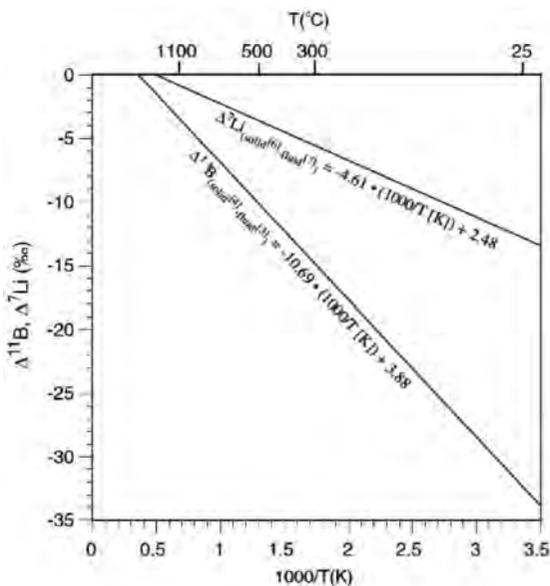
第2図の横軸は深部流体の割合であり、 $10^{-2}$ ということは深部流体が表層水で100倍希釈されたという意味である。第2図のように、水温や水の酸素同位体の場合は、少し表層水が混入しただけでも影響を受けはじめ、深部流体が表層水で10倍希釈された時点の水温や水の酸素同位体比は、ほとんど表層水の値である。一方、Li同位体の場合は、深部流体が表層水

で100倍希釈されても深部流体の値を保持している。深部流体が表層水で1,000倍まで希釈されると、表層水の影響を少し受け出すが、表層水の混入程度が他の指標で把握できれば深部流体のLi同位体比を推測することは可能な範囲である。このようにLi同位体指標は、他の元素指標に比べて表層水混入の影響を受けにくい。また、Liは1価のみであるため、Li同位体比は酸化還元反応に影響されない。加えて、多くの軽元素は生物の必須元素であるが、Liはそうでない。つまり、Li同位体比は生物が媒介する反応に影響されない。

第1図に、Li以外の元素の加熱冷却時の流体中の濃度変化を示す(You *et al.*, 1996)。ホウ素(B；第1図e)やルビジウム(Rb；第1図c)やセシウム(Cs；第1図d)も、Liと似た挙動を取る(You *et al.*, 1996)。これら流体に入りやすい元素の中で、軽元素の安定同位体比として用いることができるのは、LiとBのみである。このように、LiとBの同位体指標を併せて用いることで、地殻流体のさらに高度な知見を得られることが期待される。ストロンチウム(Sr；第1図f)やバリウム(Ba；第1図g)や鉛(Pb；第1図h)も、流体に比較的入りやすい元素であるが、温度上昇過程に流体中の濃度が減少する(You *et al.*, 1996)。流体中のBaやSrの減少は、生成した硫酸塩鉱物に取り込まれた結果として説明される(You *et al.*, 1996)。一方、350°Cでの流体中のPbの急速な減少は、この温度で生成された曹長石や沸石に取り込まれた結果として説明される(You *et al.*, 1996)。350°Cにおける流体中のNa濃度の急速な低下は、この温度で曹長石化・沸石化が起こったことを支持する(You *et al.*, 1996)。このように、LiやBの同位体比は、他の流体と共に移動しやすい元素と比べてもユニークな地殻流体の指標である。

### 3. 水-岩石間のリチウム同位体分別

第3図に、水-岩石間のLiの同位体分別と温度との関係を示す(Wunder *et al.*, 2006)。第3図に示すように、低温ほど水-岩石間のLi同位体分別は大きい。そして、もう1つの重要な点として、水は共存する岩石より高い $\delta^7\text{Li}$ 値を持ち、重い $^7\text{Li}$ に富むことがあげられる(第3図)。一般に複数の同位体がある場合、高配位サイトにより軽い同位体が入りやすい(Oi *et al.*,



第3図 水-岩石間のLiの同位体分別と温度との関係を示す(Wunder *et al.*, 2006)。

1989)。ほとんどの珪酸塩では、Liはほぼ同じイオン半径を持つMgを置換して8面体6配位であるのに対して、水溶液中では4面体4配位を取る。このように珪酸塩の方が一般的に水より高配位を取ることで、水が共存する岩石より重い<sup>7</sup>Liに富む傾向が説明される。

#### 4. 地球のリチウム循環概略

第1表はTengほか(2004)によってまとめられた地球の代表的なLiのリザーバーである。上部地殻(約35ppmLi)や下部地殻(約13ppmLi)、海洋地殻(約10ppmLi)に比べて、マンツルのLi含有量は約1.5ppmLiと有意に低い(Teng *et al.*, 2004)。しかし、マンツルの質量が莫大であるため、約92%のLiはマンツルに含まれる(Teng *et al.*, 2004)。残りのLiは大陸地殻(約7%)と海洋地殻(約1%)となる。海洋のLiは0.01%以下とLi貯蔵庫としては小さい(Teng *et al.*, 2004)。

現在の海洋へのLi流入量は河川からの $5.5 \times 10^{10}$  gLi/yearと海洋底熱水活動を通しての $1.0 \times 10^{11}$  gLi/yearである(Huh *et al.*, 1998)。このLi流入量と海洋のLi量( $2.4 \times 10^{17}$  gLi)から、海洋におけるLiの平均滞留時間は1.5百万年と推定される(Huh *et al.*,

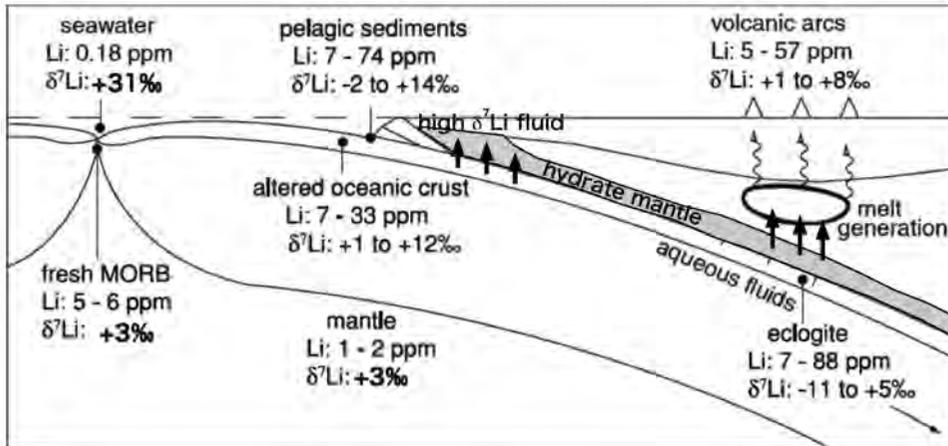
第1表 Liのマスバランス(Teng *et al.*, 2004)。

リザーバー	リザーバー質量 (10 <sup>22</sup> kg)	Li濃度 (ppm)	Li存在割合 (%)
水圏	0.2	0.2	0.006
上部大陸地殻	1.0	35	5.3
下部大陸地殻	1.0	13	2.0
海洋地殻	0.6	10	0.9
マンツル	404.3	1.5	91.8
シリケートアース	407.1	1.6	100

1998)。このLiの平均滞在年数は海洋全体の混合時間より十分に長いと、海水のLiの含有量と同位体組成は、場所や深さに関わらず均質であることが予測される。実際にChan and Edmond (1988)で、太平洋と大西洋のそれぞれの浅海と深海でLiの含有量と同位体組成に有意な不均質がないことが報告されている。

第4図に、地球の主要な試料のLiの濃度と同位体比を示す。現在の海水の $\delta^7\text{Li}$ 値は+31‰であり、流入する河川水(<+23‰)や海洋底熱水(+9‰)に比べると高い(第4図)。これは海洋底の低温変質により生成されるスメクタイト等の含水鉱物に海水のLiでも軽い<sup>6</sup>Liが優先的に取り込まれるからである。新鮮な中央海嶺玄武岩(MORB)のLi濃度と $\delta^7\text{Li}$ 値は、それぞれ約5ppmLiと約+3‰である(Nishio *et al.*, 2007; Tomascak *et al.*, 2008)。この新鮮なMORBが海洋底で低温変質を受けるにつれて、変質MORBのLi濃度と $\delta^7\text{Li}$ 値が高くなる;最も変質したMORBのLi濃度と $\delta^7\text{Li}$ 値はそれぞれ75ppmLiと+14‰である(Chan *et al.*, 1992)。この最も変質したMORBと海水の $\delta^7\text{Li}$ 値の差(17%)こそが、深海底の4℃という温度での固相-液相間のLi同位体分別の値であり、これ以上MORBを変質させても+14‰より高い $\delta^7\text{Li}$ 値には決してならない(Chan *et al.*, 1992)。

このようにして変質した海洋地殻や海洋堆積物は、マンツルと比べて、高いLi濃度・高い $\delta^7\text{Li}$ 値を持つ(第4図)。そして、これら変質した海洋地殻や海洋堆積物は、海溝を通して地球内部に沈み込む(第4図)。ここで、3章で述べたように、200℃未満と比較的低温で脱水する際には大きなLi同位体分別が起こることが予測される。実際に、Costa Rica沈み込み帯のデコルマ流体[<+22‰(Chan and Kastner, 2000)]や蛇紋岩ダイアピル[<+11‰(Benton *et al.*, 1999)]の



第4図 地球の主要な試料のLiの濃度と同位体比(Wunder *et al.*, 2006). データの一部を最近報告されているものに改変.

高 $\delta^7\text{Li}$ 値は、海溝近くで高い $\delta^7\text{Li}$ 値を持つ流体が脱水している可能性を支持する。一方、高い $\delta^7\text{Li}$ 値の流体を脱水した後のスラブの $\delta^7\text{Li}$ 値が低くなっている可能性がある。Zack *et al.* (2003)は、沈み込んだ海洋地殻の類推物と考えられるエクロジャイト試料の中にマントルより有意に低い $\delta^7\text{Li}$ 値(最も低くて $-11\%$ )を発見して、脱水後のスラブが著しく軽いLi同位体組成であることを初めて主張した。その後、Marschallほか(2007)も、エクロジャイト試料の中にZackらと同様に著しく低い $\delta^7\text{Li}$ 値(最も低くて $-22\%$ )を発見したが、沈み込み時の低温脱水ではLiは多く取り去れることはないことを根拠に、脱水後のスラブが著しく軽いLi同位体組成であることを否定している。代わって、低い $\delta^7\text{Li}$ 値はエクロジャイトが地表まで上昇してくる過程での拡散といった動的なLi同位体分別の結果であるとしている(Marschall *et al.*, 2007)。このように、地球のLi循環においても、地球内部に注入されるスラブのLi同位体組成については議論が分かれる。

島弧火山岩のLi濃度は5ppmから60ppmで、新鮮なMORB(5ppm)より高い。一方、島弧火山岩の $\delta^7\text{Li}$ 値は $+1\%$ から $+8\%$ と、MORB( $+3\%$ )より幅広い。マグマ分化の際には大きなLi同位体分別は起こらないため(Tomascak *et al.*, 1999b)、島弧火山岩の幅広いLi同位体組成の原因が、そのソースにあることが期待されてきた。島弧マグマのLiの1つのソースとして、スラブ直上の水和したマントルがあげられる(第

4図)。このスラブ直上の水和したマントル部は、本章の前部で述べたように、沈み込み初期にスラブより脱水した水による汚染を受けることで、マントルより高い $\delta^7\text{Li}$ 値のLiに富んでいる可能性が考えられる。このスラブ直上の水和マントルはプレートと共に沈み込み、島弧マグマ生成に関与することで、島弧火山岩の高 $\delta^7\text{Li}$ 値が説明される。また、脱水したスラブが低い $\delta^7\text{Li}$ 値を持ち、一部の島弧火山岩のソースとなっているかもしれない。

しかし、プレート収束域のLi循環はそれほど単純ではないことが最近是指摘されている。当初、伊豆諸島の火山岩などから、LiとPbのような流体と移動しやすい元素の同位体比と相関することが報告されていたが(Moriguti and Nakamura, 1998a)、最近では、多くの島弧火山岩のLi同位体比が、他の流体と共に移動しやすい元素(PbやBなど)と相関しないことが報告されている(Moriguti *et al.*, 2004; Tomascak *et al.*, 2002)。その1つの説明として、沈み込み起源Liが、くさびマントルを上昇する際に、Liがマントルに取り込まれてしまう可能性が指摘されている(Tomascak *et al.*, 2002)。また、上昇するマグマは減圧によって脱ガスを起こす際に、Liは流体に分配される可能性がある。その場合、プレートと共に沈み込んだLiの情報を保持しているのは、火山岩ではなく、むしろ脱ガスした流体にあるかもしれない。著者は、この観点から、地殻深部流体が沈み込みLiの情報を持っているのではないかと考えて、最近特に興味を持って調査

研究を行っている。

上記に、地球のLi循環を簡単にまとめたが、さらに知りたい方は、以下のレビュー(英文)を参考にされたい(Elliott *et al.*, 2004 ; Tomascak, 2004)。

## 5. Li同位体分析の歴史

マルチコレクターICP質量分析計(MC-ICP-MS)を用いたLi同位体比の高精度分析が初めて報告されたのは1999年のことである(Tomascak *et al.*, 1999a)。それ以前は、高精度Li同位体分析は、熱イオン質量分析計(TIMMS)を用いて行われていた。TIMMSを用いたLi同位体測定は高い分析技術が要求されるため、世界でアクティブに分析研究を行っていたのは2~3のラボのみであった。MC-ICP-MSは、TIMMSと比べて、Liの高精度同位体測定を比較的簡便に行うことができる。そして、MC-ICP-MS装置の普及と共に、2000年以降、Li同位体を用いた地球科学研究報告は急速に増えてきている。現在では、従来TIMMSを用いてLi同位体分析を行っていたラボのほとんどが、MC-ICP-MS分析にシフトしている。

次に、実際のLi同位体分析を簡単に紹介する。MC-ICP-MSでもTIMMSでも、正しい同位体比で測定するためには、質量分析前に試料からLiを分離精製する必要がある。Liの分離精製には、陽イオン交換樹脂を長細い管に満たしたカラムを用いる。この分離精製法は、よく分析されるSrやNd等の同位体測定と同様である。しかし、Liの場合は、 ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の相対質量差の大きさから、分離精製時に大きなLi同位体分別が起こる。つまり最初と最後に抽出されるLiの同位体比は全く異なるため、分離精製時にLiを100%回収することが要求される。

Liを他の元素から高度に分離しようとすると、Liをピンポイントで回収することになる。しかし、カラム分離におけるLiの抽出位置は用いる試料や温度などによって変わるため、回収量を減らすことは、Liを100%回収できずに、真値とは全く異なった値で測定してしまう危険性を高める。そこで、Moriguti and Nakamura (1998b)では、TIMMS分析前に4段階ものカラム分離操作を行っている。MC-ICP-MSは、TIMMSに比べると、他の元素からLiを高度に分離精製せずに高精度にLi同位体比を分析することが可能である。それ故に、より少ないカラム操作で(簡便に)余裕を

持って(ミスの危険性が少なく)Liの分離精製が行える。

MC-ICP-MS分析のもう1つの利点は、同じ条件で連続的に試料が分析できる点にある。Liは同位体が2つしかないため、質量分析の際の質量差別効果をSrやNdのように他の同位体を用いて補正することができない。MC-ICP-MS分析では、試料の前後に標準試料を測定・比較することで質量差別効果を補正することが可能である。

このように、MC-ICP-MSは、Li同位体分析においては非常に有用な分析装置である。MC-ICP-MS装置も進化してきており、より少ない試料量でより高精度にLi同位体分析が行えるようになってきている。第二世代MC-ICP-MSであるIsoProbe (GV Instrument)では、45ngLiの測定で±0.8%の誤差が生じたが(Nishio and Nakai, 2002)、第三世代のMC-ICP-MSであるNeptune (Thermo Sci. Co.)では、わずか2ngLiを±0.3%という小さい誤差でLi同位体比を測定することができる(Jeffcoate *et al.*, 2004)。高知コアセンターでも、このNeptune MC-ICP-MSを用いて、世界最高レベルでのLi同位体分析が可能となっている。測定に必要なLi量が少なく済むことは、河川水のような低Li濃度試料や流体包有物のような限られた量の試料の分析に特に有効となる。

## 6. Li同位体を用いた地殻流体研究紹介

### 6.1 著者が地殻流体研究を行うに至った経緯

本著者が初めてLi同位体研究を開始したのは、学振PDとして東京大学地震研究所の中井研に所属した1999年からである。当時、中井研には、日本では2例目となるMC-ICP-MSが導入されたばかりであった。そこで、著者らは高精度Li同位体分析手法の確立から研究を開始した。そして、MC-ICP-MS装置を用いた高精度Li同位体分析としては2例目となる論文を2002年に発表した(Nishio and Nakai, 2002)。その後、本著者は火山岩やマントル橄欖岩のような固体試料を用いて、地球内部のLi循環を研究してきた(Nishio *et al.*, 2005 ; Nishio *et al.*, 2004 ; Nishio *et al.*, 2007)。これらの研究成果は西尾(2006)にて、邦文でまとめているので本誌では省略する。その後、本著者は独立行政法人海洋研究開発機構高知コア研究所の研究員として赴任する機会を得た。高知コアセ

ンターには、前述の5章で述べた新型である第三世代MC-ICP-MS (Neptune) が既に導入されていたため、微量のLiで高精度Li同位体比が分析できるシステムの構築を行った。完成したLi同位体分析システムで様々な研究対象に取り組んだ結果、特に地殻流体研究におけるLi同位体ツールの有効性に気がつき、最近は特に精力的に調査研究を行っている。しかし、本文を執筆時の今現在に至るまで査読付き論文の形で報告されていないため、以下にこれまで発表した学会要旨を引用する形でLi同位体を用いた地殻流体研究について簡単に紹介する。

## 6.2 群発地震に関与する地殻流体の研究

群発地震と言えば長野県の松代や伊豆半島東方沖や伊豆諸島北部が有名であるが、木曾御嶽火山の南東麓では1976年から現在に至るまで微小地震が多発している。M4より大きい地震も年に1-2回程度起こる。山体崩壊を引き起こして王滝村に大きな被害を与えた1984年9月の長野県西部地震 (M6.8) も、この群発地震域で発生している。比抵抗調査の結果から、本地域の群発地震域の地下のみに低比抵抗域が存在することが明らかとなった (Kasaya and Oshiman, 2004; Kasaya *et al.*, 2002)。この事実から、本地域の群発地震に地殻流体が大きく関わっている可能性が指摘された (Kasaya and Oshiman, 2004; Kasaya *et al.*, 2002)。しかし、その群発地震に関与している地殻内流体の起源については、御嶽火山の近くということで火山性流体の可能性が指摘されていたものの、その実態は不明のままであった。そこで、著者らの研究グループでは、木曾御嶽山周辺の群発地震域と非群発地震域の両方から湧水・掘削孔水を採取してLi同位体分析を実施した (西尾ほか, 2010)。その結果、群発地震域試料に有意に御嶽火山岩より低い $\delta^7\text{Li}$ 値が見つかった。このような低い $\delta^7\text{Li}$ 値は御嶽山周辺の非群発地震域の湧水・掘削孔水には決して見られなかった。ここで、3章で述べたように、水の $\delta^7\text{Li}$ 値は共存していた岩石の $\delta^7\text{Li}$ 値より高くなるため、群発地震域で見つかった低い $\delta^7\text{Li}$ 値を持つ水は御嶽火山岩と接していた水、つまり、火山性流体ではないと言える。このように、御嶽山南東麓の群発地震に関与する水が、従来の予想に反して、御嶽山の火山活動に伴う流体ではないことが、新しいLi同位体指標によって明らかとなった。湧水や掘削孔水を用いたLi同

位体研究は極めて少なく、それも火山性流体に関するものに限られていた (Millot and Negrel, 2007; Millot *et al.*, 2007; Millot *et al.*, 2010)。今後、さらに日本各地で地殻深部流体が地表付近まで上昇してきている地域の湧水・掘削孔水のLi同位体組成を明らかにすることで、地殻深部流体とスラブ起源流体の関係性を明らかにしたい。

## 6.3 鉱物脈中の流体包有物の研究

流体包有物は資源鉱床の鉱液や地震断層流体の研究において、よく用いられる試料である。5章で述べたように、高知コアセンターでは、数ngといった極微量Liの同位体を高精度に測定できる。そこで、著者は共同研究者の方々と共に、流体包有物のLi同位体研究にも着手している (増川ほか, 2010; 西尾ほか, 2010)。増川ほか (2010) は、茨城県高取のW-Sn鉱床の石英脈中の流体包有物のLi同位体組成が、鉱化ステージの進行と共に重いLiに富む傾向があることを明らかにした。西尾ほか (2010) は南海付加プリズムの深部流体 (海底下7-9km相当) を保持していることが期待される延岡構造線の断層沿いに発達する2種類の異なるタイプの石英脈の成因を議論するために、それぞれの流体包有物のLi同位体組成を明らかにすることを試みた。流体包有物から流体の抽出は、石英脈片を希硝酸で洗浄後に乳鉢ですりつぶすクラッシング法を用いた。粉碎された石英等の粒子の除去に0.2 $\mu\text{m}$ のフィルターを用いた。延岡試料の場合、70mgから850mgの石英片で十分にLi同位体分析が可能であった。得られたLi同位体データから、深部流体の起源等を議論することが可能である。

## 6.4 メタンハイドレートに関与する流体の研究

3章に示したように、水-岩石間のLi同位体分別は温度に依存する。この特性を利用すれば、流体のLi同位体組成から、流体が経験した最大温度を推定することが可能である。さらに、その場所の地温勾配から、流体の生成深度まで推定することが可能である。西尾ほか (2009) は、ガスハイドレートに関与する流体のLi同位体組成から、ガスハイドレートに関与する流体の生成深度の推定を試みた。

## 6.5 ウユニ塩湖のリチウムの起源に関する研究

最後に本特集号はLi資源がテーマということで、学

会発表も行っていない研究ではあるが、ウユニ塩湖のLiに少し触れたい。

ボリビアのウユニ塩湖はLiに非常に富み、バッテリー等に必要のLiの資源として世界から注目されている。ウユニ塩湖のLiの起源としては周辺岩盤中から雨水を通じて抽出されたLiが蒸発濃集したとする説が主流ではあるが、ウユニ塩湖がプレート収束域に位置することから、有馬型湧水のようなスラブ起源流体がウユニ塩湖のLiに含まれていないかと著者は興味を持った。4章で述べたように、海洋底変質により海水からLiをためこんだスラブは沈み込む過程で脱水する。そのようなスラブ起源流体は、効率的にLiを集めることで、非常にLiに富んでいる可能性が予測される。実際に、スラブ起源流体の可能性が指摘されている有馬温泉水のLiは50ppmと極めて高濃度である(福田, 1985)。そこで、我々の研究グループでは、ウユニ塩湖の塩と湖水のLi同位体を分析してみた。現在は、データを解析している段階であるが、得られたLi同位体データは、ウユニ塩湖のLiの起源としては、周辺岩盤起源説をむしろ支持していた。本研究では、ウユニ塩湖の表層部分の試料の分析のみであるが、今後はウユニ塩湖の掘削コア試料のLi同位体層序が明らかになることで、周辺地域の風化史を含めてウユニ塩湖のLi濃集メカニズムの詳細が見えてくるかもしれない。

## 7. まとめ

Liの同位体の高精度分析が簡便にできるMC-ICP-MS装置の普及に伴い、Li同位体をツールとして用いた地球科学研究が増えてきている。中でも、地殻流体の研究の強力なツールとして、Li同位体指標は活躍することが期待される。特に、流体試料がかつて経験した温度(生成深度)に関して、強力な制約条件を与えることができる。

これまでの地殻流体研究では「目で見える水の流れ」に大きな注意が払われていた。例えば、南海付加プリズムにおける沈み込んだスラブからの脱水経路の解明は、海溝型巨大地震発生メカニズムの理解に重要であるが、この付加プリズムにおける脱水経路に関する主たる研究対象は、海洋底湧水やデコルマ流体といった「目で見える水の流れ」であった。それに対して、「目で見えない水の流れ：移流」に関しては、

ほとんど分かっていない。海洋堆積物コアのLi同位体比の深度プロファイルなどから、この目で見えない水の流れ：移流」の実態が見えてくるかもしれない。

## 文 献

- Benton, L. D., Savoy, I. and Ryan, J. G. (1999) : Recycling of subducted lithium in forearcs: Insights from a serpentine seamount. EOS, Transactions, American Geophysical Union **80**, Spring Meet. Suppl., Abstract V21B-07.
- Chan, L.-H., Edmond, J. M., Thompson, G. and Gillis, K. (1992) : Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for lithium cycle in the oceans. Earth Planet. Sci. Lett. **108**, 151-160.
- Chan, L.-H. and Kastner, M. (2000) : Lithium isotopic compositions of pore fluids and sediments in the Costa Rica subduction zone: implications for fluid processes and sediment contribution to the arc volcanoes. Earth Planet. Sci. Lett. **183**, 275-290.
- Chan, L. H. and Edmond, J. M. (1988) : Variation of Lithium Isotope Composition in the Marine-Environment - a Preliminary-Report. Geochim. Cosmochim. Acta **52**, 1711-1717.
- Elliott, T., Jeffcoate, A. and Bouman, C. (2004) : The terrestrial Li isotope cycle: light-weight constraints on mantle convection. Earth Planet. Sci. Lett. **220**, 231-245.
- 福田 理 (1985) : 日本にもあった? リチウム資源～有馬温泉の地質と地球化学, 地質ニュース 372, 29-51.
- Huh, Y., Chan, L.-H., Zhang, L. and Edmond, J. M. (1998) : Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget. Geochim. Cosmochim. Acta **62**, 2039-2051.
- Iio, Y., Sagiya, T., Kobayashi, Y. and Shiozaki, I. (2002) : Water-weakened lower crust and its role in the concentrated deformation in the Japanese Islands. Earth Planet. Sci. Lett. **203**, 245-253.
- Iwamori, H. and Albarede, F. (2008) : Decoupled isotopic record of ridge and subduction zone processes in oceanic basalts by independent component analysis. Geochemistry Geophysics Geosystems **9**, Q04033.
- Jeffcoate, A. B., Elliott, T., Thomas, A. and Bouman, C. (2004) : Precise, small sample size determinations of lithium isotopic compositions of geological reference materials and modern seawater by MC-ICP-MS. Geostandards Geoanal. Res. **28**, 161-172.
- Kasaya, T. and Oshiman, N. (2004) : Lateral inhomogeneity deduced from 3-D magnetotelluric modeling around the hypocentral area of the 1984 Western Nagano Prefecture earthquake, central Japan. Earth Planets and Space **56**, 547-552.
- Kasaya, T., Oshiman, N., Sumitomo, N., Uyeshima, M., Iio, Y. and Uehara, D. (2002) : Resistivity structure around the hypocentral area of the 1984 Western Nagano Prefecture earthquake in central Japan. Earth Planets and Space **54**, 107-118.
- Marschall, H. R., Pogge von Strandmann, P. A. E., Seitz, H.-M., Elliott, T. and Niu, Y. (2007) : The lithium isotopic composition of orogenic eclogites and deep subducted slabs. Earth Planet. Sci. Lett. **262**, 563-580.
- 増川恭子・林 謙一郎・西尾嘉朗 (2010) : 放射光蛍光X線分析法による流体包有物の定量分析とその微量元素成分からみた、高取タングステン鉱床の鉱化作用について。日本地球惑星連合大会

- 2010年度年会要旨集.
- Millot, R. and Negrel, P. (2007) : Multi-isotopic tracing ( $\delta^{7}\text{Li}$ ,  $\delta^{11}\text{B}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) and chemical geothermometry: evidence from hydro-geothermal systems in France. *Chem. Geol.* **244**, 664-678.
- Millot, R., Negrel, P. and Petelet-Giraud, E. (2007) : Multi-isotopic (Li, B, Sr, Nd) approach for geothermal reservoir characterization in the Limagne Basin (Massif Central, France). *Applied Geochemistry* **22**, 2307-2325.
- Millot, R., Scaillet, B. and Sanjuan, B. (2010) : Lithium isotopes in island arc geothermal systems: Guadeloupe, Martinique (French West Indies) and experimental approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 1852-1871.
- Moriguti, T. and Nakamura, E. (1998a) : Across-arc variation of Li isotopes in lavas and implications for crust/mantle recycling at subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **163**, 167-174.
- Moriguti, T. and Nakamura, E. (1998b) : High-yield lithium separation and the precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples. *Chem. Geol.* **145**, 91-104.
- Moriguti, T., Shibata, T. and Nakamura, E. (2004) : Lithium, boron and lead isotope and trace element systematics of Quaternary basaltic volcanic rocks in northeastern Japan: mineralogical controls on slab-derived fluid composition. *Chem. Geol.* **212**, 81-100.
- Nishio, Y. and Nakai, S. (2002) : Accurate and precise lithium isotopic determinations of igneous rock samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **456**, 271-281.
- Nishio, Y., Nakai, S., Yamamoto, J., Sumino, H., Matsumoto, T., Prikhod'ko, V. S. and Arai, S. (2004) : Lithium isotopic systematics of the mantle-derived ultramafic xenoliths: implications for EM1 origin. *Earth Planet. Sci. Lett.* **217**, 245-261.
- Nishio, Y., Nakai, S., Kogiso, T. and Barszczus, H. G. (2005) : Lithium, strontium, and neodymium isotopic compositions of oceanic island basalts in the Polynesian region: constraints on a Polynesian HIMU origin. *Geochem. J.* **39**, 91-103.
- 西尾嘉朗 (2006) : リチウム同位体分析手法の確立と地球内物質循環に関する同位体地球化学的研究. *地球化学* **40**, 83-96.
- Nishio, Y., Nakai, S. i., Ishii, T. and Sano, Y. (2007) : Isotope systematics of Li, Sr, Nd, and volatiles in Indian Ocean MORBs of the Rodrigues Triple Junction: Constraints on the origin of the DUPAL anomaly. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 745-759.
- 西尾嘉朗・町山栄章・稲垣史生・戸丸 仁・松本 良 (2009) : Li同位体を用いたガスハイドレートに付随する流体の生成深度推定. *日本地球化学会年会要旨集* Vol.56, pp5.
- 西尾嘉朗・向吉秀樹・坂口有人 (2010) : 延岡構造線の石英脈中の流体包有物のLiとSrの同位体組成: 南海付加ブリズム深部の流体の地球化学的特徴. *日本地球惑星連合大会2010年度年会要旨集*.
- Oi, T., Nomura, M., Musashi, M., Osaka, T., Okamoto, M. and Kakihana, H. (1989) : Boron isotopic compositions of some boron minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 3189-3195.
- Sagiya, T., Miyazaki, S. and Tada, T. (2000) : Continuous GPS Array and Present-day Crustal Deformation of Japan. *Pure and Applied Geophysics* **157**, 2303-2322.
- Teng, F. Z., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., Dalpe, C., Tomascak, P. B., Chappell, B. W. and Gao, S. (2004) : Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4167-4178.
- Tomascak, P. B. (2004) : Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the Earth and planetary sciences. In: Johnson, C. M., Beard, B. A., and Albarede, F. Eds.), *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes*. The Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- Tomascak, P. B., Carlson, R. W. and Shirey, S. B. (1999a) : Accurate and precise determination of Li isotopic compositions by multi-collector sector ICP-MS. *Chem. Geol.* **158**, 145-154.
- Tomascak, P. B., Langmuir, C. H., le Roux, P. J. and Shirey, S. B. (2008) : Lithium isotopes in global mid-ocean ridge basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1626-1637.
- Tomascak, P. B., Tera, F., Helz, R. T. and Walker, R. J. (1999b) : The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation: new measurements by multicollector sector ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 907-910.
- Tomascak, P. B., Widom, E., Benton, L. D., Goldstein, S. L. and Ryan, J. G. (2002) : The control of lithium budgets in island arcs. *Earth Planet. Sci. Lett.* **196**, 227-238.
- Wunder, B., Meixner, A., Romer, R. L. and Heinrich, W. (2006) : Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 112-120.
- You, C.-F., Castillo, P. R., Gieskes, J. M., Chan, L. H. and Spivack, A. J. (1996) : Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **140**, 41-52.
- Zack, T., Tomascak, P. B., Rudnick, R. L., Dalpe, C. and McDonough, W. F. (2003) : Extremely light Li in orogenic eclogites: The role of isotope fractionation during dehydration in subducted oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **208**, 279-290.

---

NISHIO Yoshiro (2010) : Lithium isotope tool for geofluid science.

---

<受付: 2010年4月2日>