

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03751

研究課題名(和文) 二次イオン質量分析計による地球内部揮発性物質の包括的分析法の開発

研究課題名(英文) Comprehensive analyses of volatiles in the Earth's interior using SIMS

研究代表者

清水 健二 (SHIMIZU, Kenji)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知コア研究所・技術研究員

研究者番号：30420491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：水を初めとする揮発性物質の循環は、地球内部のダイナミクスと化学進化の理解に必要不可欠である。しかし、揮発性であるが故に捉え難く、また固体試料中の系統的分析方法も確立していなかったため、その全容解明には遙かに遠かった。本研究では脱ガス作用の少ない深海火山ガラスや地殻深部で結晶化した火成鉱物に取り込まれたメルト包有物の微量試料を対象に、揮発性元素濃度(水、二酸化炭素、フッ素、塩素、硫黄)、同位体比(水素、硫黄)の系統的分析方法を二次イオン質量分析計(SIMS)を用いて確立した。確立した分析手法を用いて様々な構造場の火山岩に応用しつつあり、地球内部物質循環解明に新展開をもたらせることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：The deep volatile cycles particularly water is indispensable for understanding the dynamics and chemical evolution of the Earth interior. However the systematic analytical method for volatile in rock samples are not well established in the solid sample, so it was far too far to elucidate its full view. In this study, we established analyses using a secondary ion mass spectrometer (SIMS) for concentration of volatile elements (water, carbon dioxide, fluorine, chlorine, chlorine and sulfur) and isotopic ratios (hydrogen, sulfur) in a least degassed deep submarine volcanic glass and a small melt inclusion incorporated in the magmatic minerals crystallized in deep crustal region. We are applying these analyses to the volcanic glasses at various tectonic setting and we are expecting to bring new development to elucidation of the deep volatile cycles of the Earth interior.

研究分野：地球化学

キーワード：揮発性物質 SIMS 火山ガラス メルト包有物 地球内部物質循環

1. 研究開始当初の背景

地球内部の水を初めとする揮発性物質は、数十～数百 ppm の微量でも岩石の粘性、密度、融点、酸素分圧に大きな影響を与え、地球内部の物質・熱循環に重要な役割を担っている。また、大規模噴火により放出された二酸化炭素や硫黄などの揮発性物質は、大気・海洋の組成や温度に影響を与え、地球表層環境変動の引き金となる可能性が指摘されている。近年、(i)地球形成初期から海が安定に存在してマグマオーシャンや岩石圏と反応し、現在に至るまで海水や揮発性成分が固体地球と相互作用を行ってきたこと、(ii)マントルの東半球は、西半球に比べてかつて沈み込んだ「古い」流体成分に富み、地球内部に親水成分が蓄積し大構造を生み出していることなどが明らかになりつつあり、より具体的な揮発性成分の循環と役割が注目されている。しかし、表層にもたらされる物質中の揮発成分は、上昇・定置過程での2次のプロセス(脱ガス、結晶分化、混染、変質など)により深部情報を失いやすく、特に水は、水素が高速で拡散するためにマントルの含水量見積りすら困難である。また、SIMSを用いた固体地球試料の揮発性物質分析は、カーネギー研究所やウッズホール研究所(WHOI)などごく少数の研究機関に限られ、さらに本研究が目指す揮発性物質の包括的分析手法は、それらの研究機関でさえ未構築である。

2. 研究の目的

本研究では水に加え、揮発性が異なり、より拡散性の低い他の揮発性元素(炭素、フッ素、塩素、硫黄)にも注目し、それらの濃度と同位体比の分析手法を確立し、地球内部での揮発性元素分布や不均質性を解明することを目的とした。挙動の異なる元素を組み合わせることにより、上昇過程の脱ガスや混染の影響を除いて深部ソース情報の読取りが可能となり、更に、初期地球の大規模な脱ガス/分別や、沈み込みに伴う岩石-流体反応など、複合過程の分離・同定がこれまでにない解像度で行えるからである。

3. 研究の方法

固体地球化学において最重要ツールの一つとなる SIMS による揮発性物質の包括的分析法の障壁となっている大きな要因は、十分な精度をもつ揮発性物質標準試料の欠如である。また、本分析の試料準備に関しても水や二酸化炭素のバックグラウンドを下げるために特殊な手法を用いて行う。このノウハウが普及していないのも十分な精度で分析できない要因である。本研究では以上の2つの問題点を解決するために、良質な標準試料の選定と試料研磨法を含む分析前処理の確立を行った。

4. 研究成果

(1) 海洋研究開発機構既設の特徴の異なる2基の SIMS (NanoSIMS 及び ims-1280HR) を用いて、火山ガラスやメルト包有物の微量試料を対象に揮発性物質(水、硫黄、二酸化炭素、フッ素、塩素)及びリン濃度の分析法の開発を行った。SIMS では濃度・同位体比が既知かつ均質な標準試料が必須であるが、天然試料と実験生成物を選定済みであったので、まず、超高空間分解能の NanoSIMS を用いて、標準ガラスの均質性を確認した。結果、揮発性元素を高濃度に調整した実験生成ガラス(Vol-3A)の硫黄濃度にミクロスケールの不均質が確認されたが他の揮発性元素濃度やその他の標準試料の候補としたガラスにおいて、不均質はみられなかった。また、同時に NanoSIMS における揮発性元素の分析条件も検討し、確立した。硫黄濃度に関して Vol-3A は用いないが、14 試料の火山ガラスを SIMS の標準試料として採用した。これらの水、二酸化炭素濃度決定にはフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) を用いて、フッ素、塩素、硫黄濃度には加水熱分解後、イオンクロマトグラフィを用いた。これにより地球・隕石試料で報告される揮発性元素組成のほぼ全範囲を網羅する玄武岩質ガラスを揃えられた。また、アメリカ地質調査所(USGS)が発行するリン濃度の異なる4つの玄武岩ガラスを採用した。2基の SIMS (NanoSIMS 及

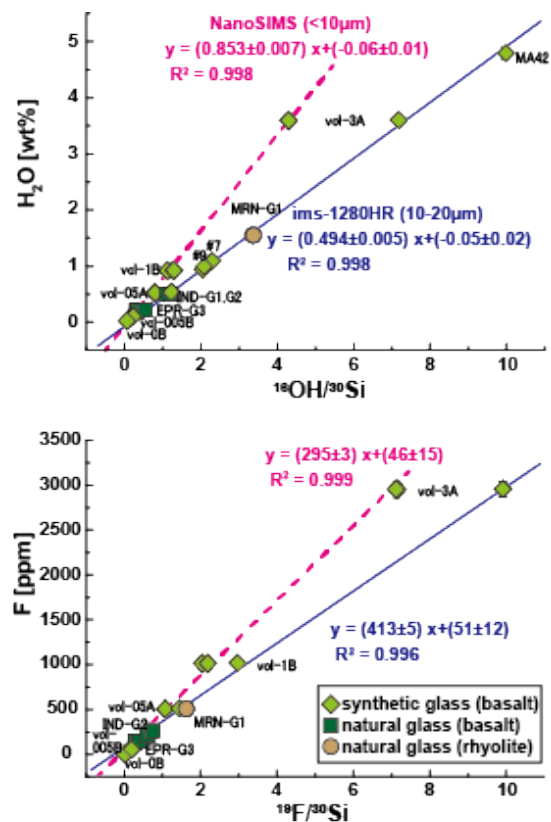


図1. 2基の SIMS による火山ガラス中の含水量、フッ素量の検量線。図中のサンプル名は選定した標準ガラス。Shimizu et al. (2017) を改変。10µm 以下の領域分析には NanoSIMS を用いて、10-20µm の領域には ims-1280HR を用いる。

び ims-1280HR)を用いて、非常に良い検量線が再現され、10 μm 以下の分析領域なら NanoSIMS、10-20 μm の分析領域なら ims-1280HR を用いて良質な揮発性物質のデータが得られることを確約した(図1)。以上のことは発表論文②の Shimizu et al., (2017)に論文として公表している。また、標準試料ガラスのうち5試料の天然の火山ガラスについては、研究代表者が多量に所有しているため、現在国内外の主要な10箇所の研究機関に配布している。これまでは個々の研究所が独自に準備した標準試料で揮発性物質のデータが報告され、比較することが困難であった。しかし、本研究を通じて得られた良質な天然の標準ガラスを今後これらの研究機関でも用いれば、報告される揮発性物質のデータの質が良くなることが期待でき、同じグラフにプロットすることが可能になる。

SIMS を用いた揮発性元素分析に関しては、平滑で傷のない鏡面研磨された試料が必要となるため、熟練技術を要した。本研究期間中、容易かつ迅速に試料研磨に関する手法と器具を開発し、2016年に特許を出願し、公開中である。

(2) 超高感度・超高質量分解能 SIMS である ims-1280HR による水素、硫黄同位体比分析法の開発を行った。これらの同位体比は上部マントルと地球表層物質では著しく異なり、リサイクル物質寄与率のよい指標となるからである。水素、硫黄同位体比分析用の SIMS の標準ガラスは揮発性元素濃度分析に用いた標準ガラスを用いて、これらの同位体組成の均質性を ims-1280HR で確認した。磁場を固定し、マルチコレクション検出による測定の方が安定していて分析時間も大幅に短縮できるので、水素同位体比に関しては160H(Faraday cup)、160D(SEM: 二次電子増倍管)を用い、硫黄同位体比に関しては32S(Faraday cup)、34S(SEM)での測定を行った。選定した均質なガラス試料の水素、及び同位体比を東京工業大学の安定同位体比質量分析計(IRMS)で測定し、これらの同位体比

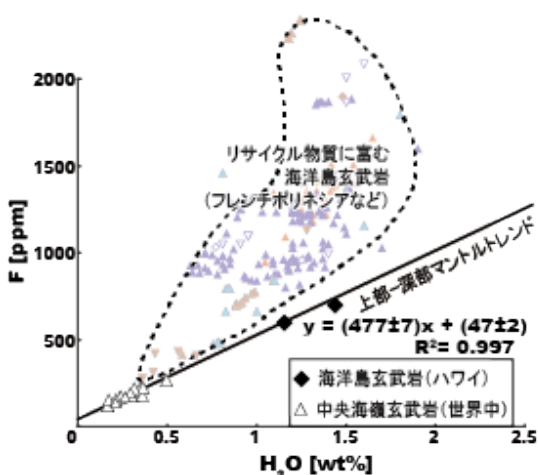


図2. 中央海嶺とハワイ玄武岩ガラスの水、フッ素濃度に強い直線性を発見し、マントルトレンドを提唱した。トレンドから外れる試料はリサイクル物質に富む。(Shimizu et al., in review)

分析法は確立した。測定時間は従来の30分程度から7分程度に短縮でき、精度も良くなり、良質なデータを大量に産出することが可能になった。現在、本分析法に関する論文を執筆中である。

本手法を用いて、国際深海科学掘削計画(IODP)や過去の海洋研究開発機構の航海などで採取した世界中の深海底玄武岩質ガラスに応用した。これらの含水量とフッ素量に関して強い直線性を見出し、揮発性元素のマントルアレイを提唱した(図2)。本研究内容を論文にまとめ、現在査読中である。

また、前弧玄武岩質ガラス、ボニナイトガラスから120試料測定し、沈み込み帯の揮発性物質の振る舞いについての研究に着手した。さらに国内外から揮発性元素の研究に関する7つの共同研究を受け入れていて、今後、地球内部における揮発性元素の循環解明に新展開をもたらすことが期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計11件)

- ① Hamada, M., Kimura, J.-I., Chang, Q., Hanyu, T., Ushikubo, T., Shimizu, K., Ito, M., Ozawa T., Iwamori, H., Mantle heterogeneity looking through melt inclusions using high-resolution element and isotope analyses by LA-ICP-MS and independent component analysis. *Geochemical Journal* v52, 69-74. (2018) doi:10.2343/geochemj.2.0497 (査読有)
- ② Shimizu, K., T. Ushikubo, M. Hamada, S. Itoh, Y. Higashi, E. Takahashi, M. Ito, H₂O, CO₂, F, S, Cl, and P₂O₅ analyses of silicate glasses using SIMS: Report of volatile standard glasses, *Geochemical Journal*, 51, 299-313. (2017) doi:10.2343/geochemj.2.0470 (査読有)
- ③ Hanyu, T., Tejada, M.L.G., Shimizu, K., Ishizuka, O., Fujii, T., Kimura, J.-I., Chang, Q., Senda, R., Miyazaki, T., Hirahara, Y., Bogdan, S.V., Goto, K., Ishikawa, A. Collision-induced post-plateau volcanism: Evidence from a seamount on Ontong Java Plateau Lithos v294-295, 87-96. (2017) doi:10.1016/j.lithos.2017.09.029 (査読有)
- ④ J.G. Ryan, J.W. Shervais, Y. Li, M.K. Reagan, H.Y. Li, D. Heaton, M. Godard, M. Kirchenbaur, S. Whattam, J.A. Pearce, T. Chapman, W. Nelson, J. Prytulak, K. Shimizu, K. Petronotis, the IODP Expedition 352 Scientific Team, Application of a handheld X-ray fluorescence spectrometer for real-time,

high-density quantitative analysis of drilled igneous rocks and sediments during IODP Expedition 352: Chemical Geology, 451, 55-66, (2017)
doi:10.1016/j.chemgeo.2017.01.007 (査読有)

- ⑤Reagan, M.K., Pearce, J.A., Petronotis, K., Almeev, R.R., Avery, A.J., Carvallo, C., Chapman, T., Christeson, G.L., Ferré, E.C., Godard, M., Heaton, D.E., Kirchenbaur, M., Kurz, W., Kutterolf, S., Li, H., Li, Y., Michibayashi, K., Morgan, S., Nelson, W.R., Prytulak, J., Python, M., Robertson, A.H.F., Ryan, J.G., Sager, W.W., Sakuyama, T., Shervais, J.W., Shimizu, K., and Whattam, S.A. Subduction initiation and ophiolite crust: new insights from IODP drilling: International Geology Review, v0, p. 1-12. (2017)
doi:10.1080/00206814.2016.1276482. (査読有)
- ⑥Senda, R., Shimizu, K., Suzuki, K., Ancient depleted mantle as a source of boninites in the Izu-Bonin-Mariana arc: evidence from Os isotopes in Cr-spinel and magnetite. Chemical Geology, 439, 110-119. (2016)
doi:10.1016/j.chemgeo.2016.06.018 (査読有)
- ⑦Shibuya, T., Yoshizaki, M., Sato, M., Shimizu, K., Nakamura, K., Omori, S., Suzuki, K., Takai, K., Tsunakawa, H., Maruyama, S. Hydrogen-rich hydrothermal environments in the Hadean ocean inferred from serpentinization of komatiites at 300 ° C and 500 bar. Progress in Earth and Planetary Science, 2:46, p1-11, (2015)
doi:10.1186/s40645-015-0076-z (査読有)
- ⑧Shimizu, K., Sano, T., Tejada, M.L., Hyodo, H., Sato, K., Suzuki, K., Chang, Q., Nakanishi, M., Alkalic magmatism in the Lyra Basin: A missing link in the late-stage evolution of the Ontong Java Plateau, in Neal, C.R. et al, eds., The Origin Evolution, and Environmental Impact of Oceanic Large igneous Provinces, Geological Society of America Special Paper 511, p. 233-249, (2015)
doi:10.1130/2015.2511(13) (査読有)
- ⑨Tejada, M.L., Shimizu, K., Suzuki, K., Hanyu, T., Sano, T., Nakanishi, M., Ishikawa, A., Chang, Q., Miyazaki, T., Hirahara, Y., Takahashi, T., Nakai, S. Are Ontong Java Plateau and Lyra Basin related?: Isotopic evidence from frocks

dredged during R/V Kairei cruise KR06-16. in Neal, C.R. et al, eds., The Origin Evolution, and Environmental Impact of Oceanic Large igneous Provinces, Geological Society of America Special Paper 511, p251-269, (2015)
doi:10.1130/2015.2511(14) (査読有)

- ⑩Hanyu, T., Shimizu, K., Sano, T., Noble gas evidence for the presence of recycled material in magma sources of Shatsky Rise. in Neal, C.R. et al, eds., The Origin Evolution, and Environmental Impact of Oceanic Large igneous Provinces, Geological Society of America Special Paper 511, p57-67, (2015)
doi:10.1130/2015.2511(03) (査読有)
- ⑪Miyoshi, M., Sano, T., Shimizu, K., Delacour, A., Hasenaka, T., Mori, Y., Fukuoka, T., Boron and chlorine contents of basalts from Shatsky Rise, IODP Expedition 324: Implications for the alteration of oceanic plateaus, in Neal, C.R. et al, eds., The Origin Evolution, and Environmental Impact of Oceanic Large igneous Provinces, Geological Society of America Special Paper 511, p69-84, (2015)
doi:10.1130/2015.2511(04). (査読有)

[学会発表] (計 7件)

- ①清水健二、伊藤元雄、常青、木村純一、Fluorine as a proxy of water in mantle. 日本地球惑星科学連合大会 (2017)、幕張メッセ (千葉県千葉市)
- ②牛久保孝行、清水健二、地球内部・表層環境における硫黄同位体比変動の研究に向けた局所硫黄 2 同位体比分析手法開発、日本地球惑星科学連合大会 (2017)、幕張メッセ (千葉県千葉市)
- ③清水健二、伊藤元雄、常青、木村純一、海洋性玄武岩ガラスの水、フッ素、セリウムによるボラタイルマントルアレイの発見、日本地球化学会年会 (2017)、東京工業大学 (東京都目黒区)
- ④Shimizu, K., Ushikubo, T., Volatile behaviors at an immature stage of subduction zone -inferred from volcanic glasses in the Bonin forearc (IODP Exp. 352)-. 日本地球惑星科学連合大会 (2016)、幕張メッセ (千葉県千葉市)
- ⑤Shimizu, K., Ushikubo, T., Significant uplift of the forearc at the subduction initiation inferred from volcanic glasses in the Bonin fore-arc (IODP Expedition 352), Goldschmidt Conference (2016), パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)
- ⑥Shimizu, K., Michibayashi, K., Sakuyama,

T., Python, M., and IODP Exp. 352
Scientists, Overview of IODP Expedition
352. Testing subduction initiation and
ophiolite models by drilling the outer
IBM fore-arcs. 日本地球惑星科学連合大会
(2015)、幕張メッセ (千葉県千葉市)

⑦清水健二、伊藤元雄、浜田盛久、高橋栄一
NanoSIMS による火山ガラス中の揮発性物
質量の分析法 - 標準試料の作成、値付けを
含めた開発、日本地球化学会 (2015)、横浜
国立大学 (神奈川県横浜市)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：仕上研磨用定盤、仕上研磨装置
発明者：清水健二
権利者：国立研究開発法人海洋研究開発機構
種類：特許
番号：特願 2016-026048
出願年月日：2016 年 2 月 15 日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 健二 (SHIMIZU, Kenji)
国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知
コア研究所・技術研究員
研究者番号：30420491

(2) 研究分担者

伊藤 元雄 (ITO, Motoo)
国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知
コア研究所・グループリーダー代理
研究者番号：40606109

上野 雄一郎 (UENO, Yuichiro)
国立大学法人東京工業大学・理工学研究
科・教授
研究者番号：90422542

(3) 研究協力者

伊藤 正一 (ITO, Shoichi)
牛久保 孝行 (USHIKUBO, Takayuki)
浜田 盛久 (HAMADA, Morihisa)
松浦 史宏 (MATSUURA, Fumihiro)