

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月6日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05623

研究課題名(和文)液中レーザー掘削法による鉱物微小領域同位体分析法の開発と花崗岩成因解析への応用

研究課題名(英文) The research and development of isotope micro-analysis of minerals with laser ablation in liquid technique and its application for the study of granite petrogenesis

研究代表者

壺井 基裕 (Tsuboi, Motohiro)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：60411774

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：地球を特徴付ける岩石のひとつである花崗岩の形成過程を明らかにするために、福島県南西部に分布する只見川古期花崗岩類を研究対象として、レーザーを用いて花崗岩を構成する鉱物の微小領域の掘削を行った。さらに掘削した鉱物のストロンチウム同位体を測定し、マグマの起源や成り立ちに関する情報を得ることができた。この方法を活用することにより、花崗岩を作り出したマグマに関する今までよりも詳しい情報を得ることが可能になると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

花崗岩を構成する鉱物はもとのマグマから結晶成長してできたものであり、マグマを特徴付ける情報を鉱物内部に化学組成や同位体の形で記録している。鉱物のより微小な領域を分析することができれば、これらの情報を時間的・空間的にさらに高分解能で得ることができるようになる。本研究によって地球内部でいつどのようにして花崗岩がつけられたのかを詳細に知ることができるようになり、地球の成り立ちについてより詳しい情報を提供できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Microscopic laser ablation technique was applied for granite-forming minerals in order to understand the formation process of granite which characterizes the Earth. The Tadamigawa Older-stage granite, which distributes around southwestern part of Fukushima Prefecture, Japan, is selected for this study. Strontium isotopes of the ablated mineral samples were measured to obtain an information of magmatic origin and its evolution. Much more detailed knowledge of granite-formed magma will be gained by applying this method to the petrologic study of granite.

研究分野：地球化学

キーワード：年代測定 同位体 花崗岩 微小領域

## 1. 研究開始当初の背景

岩石、特に火成岩類の放射年代測定や成因解析には様々な放射壊変系が用いられている。用いられる放射壊変系としては Rb-Sr 放射壊変系や Sm-Nd 放射壊変系、Lu-Hf 放射壊変系、U-Pb 放射壊変系など多数あり、例えば Rb-Sr 放射壊変系においては全岩や複数の鉱物の同位体比分析からアイソクロン法を用いて、その傾きから年代を得ることができるとともに、岩体固結時の  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  同位体比である Sr 初生値を求めることが行われてきた。しかし火成岩類における近年の年代測定の主流として、レーザーアブレーション法と誘導結合プラズマ(ICP)質量分析法の普及と進歩により、ジルコンをはじめとした鉱物の微小領域をレーザーで掘削し、その同位体比(主として U-Pb 系)を測定することにより、鉱物の粒子サイズ以下(サブグレインスケール)における年代測定が精力的に行なわれてきている。ジルコンに含まれる U-Pb 放射壊変系を用いたこの方法が、現在大変よく使用されている理由の一つは、岩石からジルコンを in-situ もしくは鉱物分離によって分析を行うことができ、また、ジルコンには結晶学的に初生的な鉛が入らないことから、初期鉛をゼロとすることができ、このことから微小領域(サブグレインスケール)の年代値を決定することができる利点にある。

一方、Rb-Sr 法や Lu-Hf 法は、例えば Rb-Sr 法の場合、親核種である  $^{87}\text{Rb}$  の壊変によってできる娘核種は  $^{87}\text{Sr}$  であり、その質量数が同じであることから、分析にはあらかじめ化学分離が必要となる。このため、レーザーアブレーション法を用いた U-Pb 系の同位体分析の様に一度のレーザー掘削とその分析で親核種と娘核種の両方を測定することは現時点における質量分析技術では極めて困難であり、一般にレーザーアブレーション法による Rb-Sr 放射壊変系を用いた微小領域の年代測定は行われていない。

しかし、この現在盛んに行なわれているレーザーアブレーション法を用いたジルコンの U-Pb 年代測定は、閉鎖温度が約 900 度と非常に高く、火成岩類の単純な固結年代を得るには良いかもしれないが、得られる年代情報としては限られており、例えば火成岩体の冷却史や変成岩類の変成史を理解するには困難を伴う場合もある。また、Rb-Sr 年代測定法の場合は年代値の他に Sr 初生値の情報を得ることができ、これは火成岩類のマグマの起源や形成過程の解明に重要な情報を与える。そこで本研究では液中レーザー掘削技術を用い、レーザー掘削した鉱物試料を液中に捕獲することにより回収し、その後化学分離したのちに質量分析計を用いて同位体比分析を行う方法によって鉱物の微小領域(サブグレイン)スケールの Rb-Sr 同位体分析を行うことを試みる。さらにこの方法を応用して高空間分解能分析によるサブグレイン-アイソクロン年代測定法を確立する。また、サンプル採取法や化学分離ならびに同位体分析における質量分析測定条件等、本分析法の最適化を行う。本研究においてはさらに独創的な方法として、研究代表者らが開発したアパタイト Sr 初生値解析法を適用する。アパタイトはカルシウムのリン酸塩であり、Ca を置換して Sr が高い濃度で含まれる。一方、Rb をほとんど含まないため、アパタイトの  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  同位体比はマグマ固結時の値を保持したまま進化しない。すなわち、アパタイトの  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  同位体比は Sr 初生値を示す。累帯構造を持ったアパタイトについて、コア部分、マントル部分、リム部分といった微小領域の Sr 同位体比を測定することにより、マグマ過程についてかなり詳しい情報を得ることができる可能性がある。さらに本方法を Lu-Hf 法などにも応用し、火成岩のみならず、変成岩等の成因解析にも有益な情報を与えることができる可能性も考えられる。

## 2. 研究の目的

花崗岩は地球の大陸地殻を構成する主要な岩石であり、花崗岩の Rb-Sr 放射年代測定により形成年代とともにその初生値からマグマの成因等の解析を行うことができる。従来 Rb-Sr 法においては全岩試料または全岩から各鉱物を分離した試料を対象として同位体分析を行うことから、原理的には一つの花崗岩体規模や、一つの岩石中での各鉱物全体を一括した同位体に関する情報(バルクの情報)しか得ることができなかった。しかし、各鉱物に注目した場合、個々の鉱物それぞれ、あるいはひとつの鉱物においてもその部分によって、形成時期や形成環境は厳密には同じではないと考えられる。また、場合によってはその鉱物の一部が後の変成作用や変質等により組成が変化している可能性もある。このような現象はこの従来のバルク分析の方法では見ることができなかった。近年、ジルコン等を中心としてレーザーアブレーション法によりサブグレインスケールでの U-Pb 年代測定がさかんに行われており、鉱物のコア部やリム部といった形成時期の異なると考えられる部分のマイクロスケールでのサンプリングから、新たな岩石形成プロセスに関する情報を得ることができるようになってきた。そこで本研究では鉱物の顕微スケールでの微小領域レーザー掘削サンプリングにより掘削された鉱物試料を液中に回収し、その後化学分離、同位体分析というプロセスを踏むことで鉱物のサブグレインスケールでの Rb-Sr 放射壊変系の解析を行う。また、これらの同位体情報から花崗岩を中心とした火成岩類についてのマグマの成因や形成・冷却史に関して、従来の方法では得られなかった新たなより詳細な知見を提供する。

### 3. 研究の方法

本研究では花崗岩を対象として構成する鉱物の微小領域（サブグレインスケール）の掘削を液中レーザー掘削法により試みた。ケーススタディとして福島県南西部に分布する白亜紀後期の只見川古期花崗岩類について研究を行った。只見川古期花崗岩類は基盤岩類であるジュラ紀付加体構成岩類（例えば、野田, 2010）に貫入している。このうち檜枝岐村付近に分布する只見川古期花崗岩類については、谷岡ほか(2014)をはじめとして化学組成ならびに同位体組成を中心に詳細に研究が行われており、単一のマグマが分化して形成された花崗岩体である可能性が高い。これらのことから、この花崗岩体は比較的複雑な形成過程を持たないことが示唆され、本研究のケーススタディとして適した花崗岩体であると考えられる。只見川古期花崗岩類について、電子顕微鏡を用いた岩石ならびに鉱物の組織について詳細な観察を行った。さらに電子顕微鏡に付属しているEDS装置を用いて、鉱物の化学組成分析を行った。さらにこれらの詳細な岩石組織ならびに鉱物内組織の観察を踏まえて顕微観察を行いながら慎重に掘削位置を決定した。顕微レーザー掘削装置を用い、超純水中に掘削した鉱物粒子を回収した。得られた試料はRb, Srの定量、ならびにSr単離後に $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比の測定を行った。

#### (参考文献)

野田篤, 新潟・福島県境付近に分布する構造区未定地質帯に関する研究, 平成22年度産総研年報, 840-841, 2010.

谷岡裕大・若杉勇輝・壺井基裕, 福島県南西部只見川花崗岩類の全岩化学組成およびK-Ar年代, 岩石鉱物科学, 43, 215-227, 2014.

### 4. 研究成果

福島県南西部に分布する只見川古期花崗岩類について、電子顕微鏡による観察により、詳細な岩石組織についての情報、ならびに鉱物内部での構造を観察した。さらにこれらのデータに基づいて詳細に決定された目的鉱物の掘削位置について、鉱物結晶内部のサブグレインの顕微スケール高精度レーザー掘削を行った。その結果、花崗岩を構成している、黒雲母、カリ長石、斜長石についてその $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比を測定することができた。特に電子顕微鏡による観察によって累帯構造を示すと考えられる斜長石については、中心部と周縁部のSr同位体比を測定した。その結果、Sr同位体比は、斜長石の中心部と周縁部で有意に異なることが明らかとなった。また、掘削に伴うブランク量についても測定を行った。各鉱物についてストロンチウム含有量が異なることから、その掘削必要量についても見積もりを行うことができた。

### 5. 主な発表論文等

#### [雑誌論文](計8件)

1) Kunihiro Myojo, Tetsuya Yokoyama, Satoki Okabayashi, Shigeyuki Wakaki, Naoji Sugiura, Hikaru Iwamori, The Origin and Evolution of Nucleosynthetic Sr Isotope Variability in Calcium and Aluminum-rich Refractory Inclusions, *ASTROPHYSICAL JOURNAL*, 853, 2018年, 9pp, 査読有

2) Wakaki, S. and Ishikawa, T., Isotope analysis of nanogram to sub-nanogram sized Nd samples by total evaporation normalization thermal ionization mass spectrometry, *INTERNATIONAL JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY*, 424, 2018, 40-48 査読有

3) Fatemeh Nouri, Yoshihiro Asahara, Hossein Azizi, Koshi Yamamoto, Motohiro Tsuboi, Geochemistry and petrogenesis of the Eocene back arc mafic rocks in the Zagros suture zone, northern Noorabad, western Iran, *Chemie der Erde - Geochemistry*, 77, 2017, 517-533 査読有

4) Shigeyuki Wakaki, Hajime Obata, Hirofumi Tazoe and Tsuyoshi Ishikawa, Precise and accurate analysis of deep and surface seawater Sr stable isotopic composition by double-spike thermal ionization mass spectrometry, *Geochemical Journal*, 51, 2017, 227-239 査読有

5) Ye Kyaw Thu, Masaki ENAMI, Takenori KATO, Motohiro Tsuboi, Granulite facies paragneisses from the middle segment of Mogok metamorphic belt, central Myanmar, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 112, 1-19, 2017 査読有

6) Li Wang, Takuya Sagaguchi, Tomoki Okuhata, Motohiro Tsuboi, Naoto Tamai, Electron and Phonon Dynamics in Hexagonal Pd Nanosheets and Ag/Pd/Ag Sandwich Nanoplates, ACS Nano, 11, 1180-1188, 2017 査読有

7) Hossein Azizi, Keivan Mohammadi, Yoshihiro Asahara, Motohiro Tsuboi, Narges Daneshvar, Behzad Mehrabi, Strongly peraluminous leucogranite (Ebrahim-Attar granite) as evidence for extensional tectonic regime in the Cretaceous, Sanandaj Sirjan zone, northwest Iran, Chemie der Erde, 76, 529-541, 2016 査読有

8) Shigeyuki Wakaki, Tsuyoshi Tanaka, Stable Sm isotopic analysis of terrestrial rock samples by double-spike thermal ionization mass spectrometry, International Journal of mass spectrometry, 407, 22-28, 2016 査読有

〔学会発表〕(計20件)

1) Shigeyuki Wakaki, Toshihiro Yoshimura, Hideko Takayanagi, Hitomi Wakaki, High precision radiogenic Sr isotope analysis by TIMS - error sources and limitations, 3rd Korea-Japan Joint Workshop on Isotope-Ratio Mass Spectrometry, 2018年

2) 若木重行、吉村寿紘、高柳栄子、若木仁美, 第四紀 Sr 同位体層序の精密化を目的とした放射起源 Sr 同位体比の超高精度分析, 2018年度 日本地球化学会年会, 2018年

3) Tanimizu, M., Sugimoto, N., and Umam, R., Geochemical characteristics of hydrothermal fluids observed along the major active fault system (MTL) in Japan, Resources for Future Generations 2018, 2018

4) Sugimoto, N., Tanimizu, M., and Hosono, T., 微量元素濃度組成と金属元素同位体比からみた熊本地域地下水の地域的特徴と熊本地震による影響評価, 日本地球惑星科学連合 2018年大会, 2018年

5) 若木重行, 棕本ひかり, 南雅代, 放射起源および安定 Sr 同位体比を用いた出土骨アパタイトにおける続成作用の影響評価, 日本地球化学会年会, 2017年

6) 明星邦弘, 横山哲也, 若木重行, 杉浦直治, CV コンドライト中の CAI の核合成起源 Sr 同位体の起源と進化, 日本地球化学会年会, 2017

7) 伊藤千尋, 宮崎隆, 若木重行, 鈴木勝彦, 高貝慶隆, 表面電離型質量分析計を用いる放射性ストロンチウム分析への挑戦, 同位体比部会, 2017

8) 下出凌也, 宮崎隆, 若木重行, 鈴木勝彦, 高貝慶隆, 表面電離型質量分析計の Sr 分析におけるフィラメント表面の状態変化の観察 ~Sr イオン化の Ta アクチベーターの効果~, 同位体比部会, 2017年

9) 谷水雅治, 環境試料の高精度ホウ素同位体比測定に関する分析条件の最適化, 日本分析化学会 66 回年会, 2017年

10) Yuki Wakasugi, Koki Ichino, Yudai Tanioka, Shigeyuki Wakaki, Motohiro Tsuboi and Tsuyoshi Ishikawa, The effect of secondary apatite on the initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio determination in granitic rocks: a case study of the Tadamigawa pluton, northeastern Japan., 2017 American Geophysical Union Fall Meeting, 2017

11) Naoki Tezuka, Motohiro Tsuboi and Yoshihiro Asahara, An isotopic study of mafic microgranular enclaves in the Katsuragi adakitic tonalite, southwestern Japan., 2017 American Geophysical Union Fall Meeting, 2017年

12) M. Tanimizu, R. Nakai, N. Sugimoto and Y. Mori, Geochemical characteristics of hydrothermal fluids observed along Median Tectonic Line in Mie-Prefecture, Japan, 欧州冬季プラズマ分光化学会議2017, 2017

13) 若杉勇輝, 谷岡裕大, 壺井基裕, 若木重行, 浅原良浩, 只見川古期花崗岩類の U-Pb 年代および Rb-Sr アイソクロン年代, 日本鉱物科学会 2016 年年会, 2016年

14) 王 駿良, 壺井 基裕, 大阪府南部葛城トータル岩に含まれる石英の顕微赤外分光分析, 2016 年度日本地球化学会第 63 回年会, 2016年

15) 一野 亘生, 若木 重行, 若杉 勇輝, 谷岡 裕大, 壺井 基裕, 単一花崗岩体における Sr 安定同位体分別の要因, 2016 年度日本地球化学会第 63 回年会, 2016 年

16) 手塚 直希, 壺井 基裕, 浅原 良浩, 大阪府南部金剛山地に分布する葛城トータル岩中の暗色包有物の成因, 日本地質学会第 123 年学術大会, 2016 年

17) S. WAKAKI, Y. WAKASUGI, K. ICHINO, T. ISHIKAWA AND M. TSUBOI, High temperature Sr isotope fractionation during magmatic differentiation: the role of plagioclase, Goldschmidt Conference 2016, 2016

18) Yoshimura T, Wakaki S, Kuroda J, Yamazaki T, Takagi H, Kimoto K, Sakuramoto Y, Ishikawa T and Ohkouchi N, A Quaternary <sup>88/86</sup>Sr record from planktonic foraminifera in equatorial Pacific sediment of West Caroline Basin, Goldschmidt 2016, 2016

19) 伊藤 千尋・宮崎 隆・若木 重行・鈴木 勝彦・高貝 慶隆, 表面電離型質量分析計を用いる同位体希釈-トータルエバポレーション法による極微量ストロンチウムの精密定量法の開発, 日本分析化学会第65年会, 2016年

20) 眞野航大, 浅原良浩, 壺井基裕, AZIZI Hossein, Sr、Nd同位体比および希土類元素組成を利用した磁鉄鉱-リン灰石鉱床の成因解析, 2016年度日本地球化学会第63回年会, 2016年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 谷水 雅治

ローマ字氏名: Masaharu Tanimizu

所属研究機関名: 関西学院大学

部局名: 理工学部

職名: 教授

研究者番号(8桁): 20373459

研究分担者氏名: 若木 重行

ローマ字氏名：Shigeyuki Wakaki

所属研究機関名：国立研究開発法人海洋研究開発機構

部局名：超先鋭研究開発部門(高知コア研究所)

職名：技術研究員

研究者番号(8桁)：50548188

(2)研究協力者

研究協力者氏名：浅原 良浩

ローマ字氏名：Yoshihiro Asahara

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。