

令和元年6月13日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17842

研究課題名(和文)ハロゲンと塩素同位体組成から探るマントル不均質とその起源の解明

研究課題名(英文) Study on mantle heterogeneity and its origin deduced from halogen composition and chlorine isotope ratio

研究代表者

遠山 知亜紀 (Toyama, Chiaki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・地質調査総合センター・主任研究員

研究者番号：30649273

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：マントル内部の物質循環を調べる指標となるハロゲン元素比(Br/Cl, I/Cl)において、マントルと間隙水は一部重複しており、その起源を判別することが難しい。その問題解決策として塩素同位体に注目し、本研究では塩素濃度の低いマントル起源岩石の高精度な塩素同位体測定を目指し、手法の確立と改良を行った。その結果、誤差を $\pm 0.1\%$ (2SD)まで小さくすることができた。また、この手法を用いてキンバーライトのハロゲン濃度と塩素同位体の分析を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マントルの組成はさまざまな空間スケールで不均質であることが明らかになってきている。不均質性の広がりと成因については複数のモデルが示されており、一致していない。特に揮発性成分は、試料から失われやすく、現状ではマントル中の分布すら制約に乏しい。本研究はハロゲンのマントル内分布や起源を明らかにするため、新たなツールとして塩素同位体に注目し、その分析手法の検討と実際の試料へ応用を試みたものである。

研究成果の概要(英文)：Halogens are revealed as one of the powerful tracers of water cycling in subduction zones. However, the halogen composition of mantle and pore water are overlapping requiring further constraint. Chlorine has two stable isotopes: ^{35}Cl and ^{37}Cl . Their large relative mass difference suggests that these isotopes should fractionate during reactions between aqueous chloride solutions and solid phases in which Cl is at least partly covalently bound. Thus, the chlorine isotope ratio (^{37}Cl) also may provide a good tracer of subducted materials into the mantle. We established and improved the method for high-precision chlorine isotope measurement of mantle derived rock with low chlorine concentration. As a result, the external reproducibility of the ^{37}Cl measurement was $\pm 0.1\%$ 2SD. The ^{37}Cl values of Kimberlites were also determined using this method.

研究分野：地球惑星科学

キーワード：地球化学 マントル物質 地球内部構造 塩素同位体 ハロゲン 質量分析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

プレートの沈み込みに伴い地球内部へ供給される水の大半は、沈み込み帯の火成活動と共に地表に戻され、マントル深部へは輸送されないと考えられてきた。しかし近年、過去に沈み込んだ相当量の海水がマントル全体に含まれている可能性が示された (Holland & Ballentine 2006)。沈み込み帯における水の挙動が見直される中、島弧火山岩・高圧変成岩・島弧マントルかんらん岩におけるハロゲンの挙動に注目が集まっている。

ハロゲン (フッ素: F、塩素: Cl、臭素: Br、ヨウ素: I) は次のような3つの特性を持つ。(1) 水に取り込まれやすい、(2) 一般にマントルに少なく、沈み込む物質 (海水・海底堆積物・間隙水) に多い、(3) 地表環境で有機物・生物を含む多様な反応に関与するため、ハロゲン元素比は海水・海底堆積物・海洋地殻・間隙水で大きく異なる。(3) の特性のため、ハロゲン元素比は海洋や海底堆積物に関連した地下流体の起源や挙動を調べる指標として用いられてきた (例えば、Fehn et al., 2003)。一方、(1) と (2) の特性に基づけば、ハロゲンはマントル内部のグローバルな物質循環を調べる指標としても有用である。

近年、従来の分析手法の技術的進歩や新たな超高感度ハロゲン定量法が開発され、マントル中の低濃度ハロゲンの分析が可能となり、マントルのハロゲンに関する研究が進展しつつある (例えば、Burgess et al., 2009; Sumino et al., 2010; Kendrick et al., 2012)。しかしながら、マントルのハロゲンに関する研究で用いられる Br/Cl vs. I/Cl のグラフでは、中央海嶺玄武岩 (MORB) やダイヤモンドが示すマントルのハロゲン元素比が間隙水の値と重複しているため、これらの試料が間隙水の影響を受けておらず、マントル本来の値を示しているのかわかを判断することが難しい。

そこで、申請者はハロゲンの安定同位体である塩素同位体 ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) に注目した。塩素同位体は標準平均海水を基準とする ^{37}Cl (‰) で表記され、マントルのそれは MORB ガラスの同位体比から -0.1 ± 0.4 ‰ (1) とされている (Sharp et al., 2007)。これに対し、海底から深度 50 m 程度の海底堆積物の間隙水は海水と同じ 0 ‰程度を示し、深度 100 m 以深では $-4 \sim -8$ ‰と大きく変化する (Spivack et al., 2002)。マントルに沈み込む海底堆積物間隙水の塩素同位体がおおよそ -4 ‰であれば、マントルのそれと区別することが出来る。すなわち、マントル起源岩石のハロゲン元素比と塩素同位体を分析し、Br/Cl vs. I/Cl vs. ^{37}Cl を用いた多次元プロットを検討することで、間隙水の効果を独立して検出することが可能になると考えられる。

ところが、通常の塩素同位体測定法 (二次イオン質量分析装置: SIMS、表面電離型質量分析: TIMS、安定同位体比質量分析: IRMS) では、 ^{37}Cl が実際よりも高く見積もられる可能性や、塩素量が微量になると極端に低い ^{37}Cl が得られる場合 (Sharp et al., 2007; 2013) が報告されており、注意が必要であった。そこで申請者は、同時加熱分離法と塩化銀の沈殿を用いた塩素の濃縮法、そして、フェムト秒レーザー (FsLA) と二重収束型多重検出 ICP 質量分析装置 (MC-ICP-MS) を組み合わせた新たな塩素同位体の分析法を確立した (Toyama et al., 2015)。

2. 研究の目的

本研究の最終目標は、マントル起源岩石 (キンバーライト) やマントル捕獲岩のハロゲン濃度と塩素同位体を測定し、Br/Cl vs. I/Cl vs. ^{37}Cl の多次元プロットを作成することで、マントルにおけるハロゲン不均質とその起源の推定を行うことである。

(1) 本研究ではまず、塩素濃度の低いマントル起源岩石の高精度な塩素同位体測定法を確立することを目指した。これまでに、申請者によって事前に確立された同時加熱分離法と LA-MC-ICP-MS を用いた新たな塩素同位体測定法は、海水や岩塩などの高塩素量の試料に対する有効性は確認されていた (Toyama et al., 2015)。しかし、本研究で研究対象とするマントル起源物質は使用できる試料量が限られているため、得られる塩素量が微量になると予測された。そこで、標準岩石試料を用いて、少ない塩素量の試料についての評価を行い、安定かつ高精度に塩素同位体測定ができるよう手法の改良を行った。

(2) 次に、改良した手法を用いて、6ヶ国 (南アフリカ・グリーンランド・ロシア・中国・カナダ・ブラジル) で採取されたキンバーライトやマントル捕獲岩のハロゲン濃度と塩素同位体の分析を試みた。

3. 研究の方法

(1) 始めに、本研究で使用する分析法について示す。

岩石試料から塩素を分離するにあたり、本研究では同時加熱分離法を用いた。これは、土壌試料からヨウ素を分離する目的で Muramatsu and Wedepohl (1998) によって確立された加熱分離法を、全ハロゲンが分離できるように申請者が改良したものである。この手法は試料からハ

ロゲンを完全に分離し、溶液中に捕集できる唯一の分離法である。得られた捕集溶液の一部を分取し、その溶液中のハロゲン濃度をイオンクロマトグラフィー (IC) 四重極型 ICP-MS を用いて測定した。一方、残りの捕集溶液は、塩素同位体の分析に使用した。まず、捕集溶液に硝酸銀溶液を加え、塩素を塩化銀として回収した。その際、塩化銀以外の沈殿も生じてしまうため、亜硝酸バリウムとアンモニア溶液、および硝酸を用いて塩化銀を精製した。そして、得られた塩化銀を直径 1 mm のペレットに成形し、それをターゲットとして FsLA-MC-ICP-MS を用いて塩素同位体比を測定した。測定で用いたレーザーの波長は 266nm、パルス幅は 170fs である。また、MC-ICP-MS にはアルゴンガスを使用しているが、同一のポンペを使用している場合でもアルゴンの同位体組成 (^{36}Ar , ^{38}Ar , ^{40}Ar) が時間とともに変化するため、測定には標準試料と未知試料を交互に測定するブラケットティングを使用した。

(2) 次に、本研究の流れを示す。

標準岩石試料 (JB-1a, JB-2, JB-3) を用いて試分析を行った。それぞれの試料から塩化銀を約 2mg 回収し、それを測定することで、手法の安定性を調べた。

標準海水試料 (IAPSO) や標準岩石試料 (JB-1a, JB-3) を用いて、様々な塩素量、沈殿条件で塩化銀の沈殿を作成し、本手法において安定かつ高精度に塩素同位体を分析できる最低塩素量の評価を行った。そして、より少ない塩素量でも安定な分析ができるように、手法の改良を行った。改良に際して、同位体分別が生じる可能性のある沈殿生成時の化学条件 (温度・pH・時間など) や FsLA-MC-ICP-MS 測定時の測定条件 (試料導入力など) について見直しを行った。

改良した手法を用いて天然試料のキンバーライトのハロゲン濃度と塩素同位体比を測定した。

4. 研究成果

(1) 少ない塩素量の試料に対する手法の有効性を評価するため、標準岩石試料 (JB-1a, JB-2, JB-3) を用いて試分析を行った。分析時のハンドリングの問題から、本手法での塩化銀の最小量は 2 mg と推定されたため、塩化銀が 2 mg 程度生成する量 (4 g: JB-1a, 2.2 g: JB-2, 2.2 g: JB-3) の標準岩石試料を分析に使用した。同時加熱分離後の捕集溶液中の塩素量は、およそ 20 μmol である。各試料 3 回以上の分析を行った結果、どの試料も $\pm 0.4\%$ (2SD) の誤差が生じ、同位体分別が生じている可能性が分かった。これは本研究だけでなく、全ての塩素同位体分析法において重大な問題であり、これまでに報告されている様々な物質の塩素同位体データの信頼性を脅かすものである。

(2) そこで、IAPSO や先行研究で ^{37}Cl が報告されている標準岩石試料 (JB-1a, JB-3) を用いて、様々な塩素量で塩化銀の沈殿を作成し、測定を行った。その結果、塩化銀が 5 mg (塩素量 35 μg) より少ない場合、同位体分別が生じることが分かった。本研究で分析を予定している岩石試料の塩素濃度は 50 ~ 2100 ppm であるため、例えば、最低塩素濃度の試料の場合、分析には 30g の岩石試料が必要となる。この条件を満たす試料は極めて少なく、本研究の目的達成が極めて難しくなることが予想された。そこで、より少ない岩石試料での測定を目指し、同位体分別が生じる可能性のある沈殿生成時の化学条件 (温度・pH・時間など) や LA-MC-ICP-MS 測定時の測定条件 (試料導入力など) について再検討を行った。

まず化学処理では、様々な沈殿条件で塩化銀の沈殿を作成し、塩素量が 2 mg でも均質な沈殿が安定して得られる沈殿条件の見直しを行った。沈殿の生成時間を 2 時間から一晩に変更し、さらに塩化銀を精製するための工程を追加した。精製工程は、希硝酸での沈殿の洗浄、アンモニア溶液を用いた再溶解、そして、亜硝酸バリウムと硝酸の添加による再沈殿である。この工程により、塩化銀沈殿時や塩素同位体の測定の際に妨害元素となるカリウムや硫黄などの除去を試みた。

測定条件については、IAPSO から作成した塩化銀ペレットを用いて、試料導入量の違いによる塩素同位体の変動を調べた。アブレーション時間を変えることで意図的に試料導入量を操作して測定を行ったが、塩素同位体に大きな違いは見られなかった。一方で、機器の立ち上げから試料測定までの装置安定時間 (エージング時間) についても検証を行ったところ、エージング時間が 4 時間未満の場合、試料測定中にベースラインの変動が起きやすいことが分かった。

次に、改良した手法を用いて標準岩石試料 (JB-1a, JB-3) を分析した結果、JB-1a の ^{37}Cl は $-0.94 \pm 0.03 \%$ (2SD: n=3) となり、極めて安定した値を得ることが出来た。また、得られた JB-1a の ^{37}Cl 値はこれまでの報告値 (-0.96% : Bonifacie et al., 2007; -0.99% : Fietzke et al., 2008) とよく一致していた。一方、JB-3 は、 $-0.05 \pm 0.22 \%$ (2SD: n=3) となり、改良前に比べると誤差は小さくなっているが、依然として塩素同位体にばらつきがみられた。しかしながら、IAPSO や JB-1a の安定した分析結果を踏まえると、JB-3 における塩素同位体のばらつきは、分析時の同位体分別が主な原因とは考えにくい。さらに、JB-3 の塩素同位体は $-0.5 \sim +0.5\%$ の幅で変動していることから、JB-3 における塩素同位体比のばらつきは、粉末試料の不

均質が原因であると考えられる。

一方で、同時加熱分離後の捕集溶液を直接 MC-ICP-MS に導入して測定する新たな分析法の確立も検討した。この方法では、塩化銀の生成が不要であるため、沈殿時の同位体分別を避けることができる。測定にはサイクロンスコット型チャンバーを使用した。試測定として、IAPSO (塩素濃度 19000 ppm) を 100ppm に希釈した溶液を測定したところ、 $\pm 0.1\%$ (2SD) と塩化銀を沈殿させる手法と同等の精度が得られた。そこで、JB-1a の捕集溶液を測定したところ、機器内でのメモリー効果が確認された。これは IAPSO では見られないことから、試料溶液内の主要元素の違いによる塩素の化学形態の違いが原因であると考えられる。また、JB-1a の ^{37}Cl 値も $+0.63 \pm 1.28\%$ (2SD) となり、機器内で同位体分別が生じており、さらに、その分別の程度も一定ではないことが明らかになった。以上のことから、天然試料の塩素同位体の測定には、先の塩化銀を用いる改良法が適切であると判断した。

(3) 改良した手法を用いて天然試料(キンパーライト)の分析を試みた。しかし、機器の故障や落雷による停電などの度重なるトラブルのため、測定を終えることが出来たのは中国産キンパーライトの 5 試料のみとなった。中国産キンパーライトは、それらの示すハロゲン元素比から、沈み込み帯から沈み込んだ海水や堆積物間隙水を由来とするハロゲンの影響を受けていると考えられる試料である。分析の結果、中国産キンパーライトのうち、山東省産の 3 試料の ^{37}Cl は、 $-0.01 \pm 0.14\%$ (2SD) となり、海水に近い値を示した。一方、遼寧省産の 2 試料は異なる塩素同位体を示し、1 つは $+0.12 \pm 0.09\%$ (2SD) で海水に近い値を、もう一方は、 $-0.21 \pm 0.04\%$ (2SD) と海水に比べて明らかに低い塩素同位体を示すことが分かった。今後も本研究を進め、研究期間内に測定ができなかった他の地域のキンパーライトやマントル捕獲岩のハロゲン濃度と塩素同位体の分析を行う。そして、Br/Cl vs. I/Cl vs. ^{37}Cl の多次元プロットを作成し、マントルにおけるハロゲンの起源推定に対する塩素同位体の有用性の検証を行う。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

CHIAKI TOYAMA, JUN-ICHI KIMURA, QING CHANG, BOGDAN S. VAGLAROV, AND JUNICHIRO KURODA, "Determination of stable chlorine isotopes by UV-LA-MC-ICP-MS and its application to halite and igneous rock samples -2-", 27th Goldschmidt Conference 2017, Paris (France), (2017.8)

遠山知亜紀、木村純一、常青、Bogdan S. Vaglarov、黒田潤一郎、"UV-FsLA-MC-ICP-MS を用いた新たな塩素同位体分析法の開発", 2016 年質量分析学会同位体比部会, 秋田, (2016.11)

遠山知亜紀、木村純一、常青、Bogdan S. Vaglarov、黒田潤一郎、"UV-FsLA-MC-ICP-MS を用いた高精度塩素同位体分析", 2016 年度日本地球化学会第 63 回年会, 市立大阪大学, (2016.9)

CHIAKI TOYAMA, JUN-ICHI KIMURA, QING CHANG, BOGDAN S. VAGLAROV, AND JUNICHIRO KURODA, "Determination of stable chlorine isotopes by UV-LA-MC-ICP-MS and its application to halite and igneous rock samples", 26th Goldschmidt Conference 2016, Yokohama (Japan), (2016.6)

遠山知亜紀、木村純一、常青、Bogdan S. Vaglarov、黒田潤一郎、"UV-LA-MC-ICP-MS を用いた高精度塩素同位体分析法の開発", 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 幕張, (2016.5)

〔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：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8 桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：木村 純一

ローマ字氏名：(KIMURA Jun-Ich)

研究協力者氏名：岩森 光

ローマ字氏名：(IWAMORI Hikaru)

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。