

令和元年6月16日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K20922

研究課題名(和文) 微小流体包有物の迅速多元素同時分析法の確立と鉱物資源形成流体への適用

研究課題名(英文) Multi-element analysis of individual fluid inclusions and its applications.

研究代表者

福山 繭子 (Fukuyama, Mayuko)

秋田大学・理工学研究科・講師

研究者番号：40630687

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)：地球内部における流体の元素運搬能力を明らかにするため、LA-ICP-MSを用いて鉱物中の個々の流体包有物のin-situ分析を確立した。その分析法を沈み込み帯において岩石-流体反応で形成したヒスイ輝石石英岩に適用することで、岩石を形成した流体の元素運搬能力を検討した。その結果、流体はLILE (Large Ion Lithophile Element)、リチウム、ホウ素、ニオブに加え、クロムや銅等の遷移金属を含有することが明らかとなり、HFSE (High Field Strength Element) は複数のプロセスによって岩石中に蓄えられている可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で確立したLA-ICP-MSによる個々の流体包有物の元素分析は、流体-岩石反応に関する研究や鉱物資源成因研究、地熱帯の熱水組成の研究だけでなく、過去の海水組成の推定といった過去の地質環境を復元する研究や生命の発生を知る手がかりを得るのに有効であるため、今後、幅広い研究分野での適用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In-situ analysis of individual fluid inclusion by LA-ICP-MS has been established to understand the elemental mobility through fluid. This analytical method applied to the fluid inclusions in the jadeite-quartz rocks, which formed by fluid-rock interaction in a subduction zone. The results show that the fluid in the subduction zone is enriched in LILE (large ion lithophile elements), Li, B, and transition metals with relatively HFSE (high field strength elements) depleted characteristics. The HFSE accumulate into minerals through multi-stage processes of fluid-rock interactions at the different depths in the subduction zone.

研究分野：地球化学

キーワード：流体包有物 LA-ICP-MS 元素分析 ヒスイ輝石 沈み込み帯

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

1. 研究開始当初の背景

地殻の進化とその動的過程を知るには、地殻内の変形、化学反応及び物質移動を促進させる地殻内部の流体の挙動を知る必要がある。そのため、古くから天然の岩石中の流体包有物や高温高压実験により作成した流体包有物の化学組成を決定することで、流体の化学組成を明らかにしようと研究が行われてきた。流体包有物は、鉱物が晶出時の母液を取り込んだもので、現在の科学技術では直接観察することの出来ない地下深部の流体の化石である。流体包有物中の塩濃度を決定するには、冷却加熱ステージを用いて流体包有物を冷却加熱することで、その凝固点降下温度から塩濃度を推定する。塩濃度以外の流体包有物の化学組成を決めるには、二次イオン質量分析や放射光蛍光 X 線分析等が使用されてきたが、一度に測定可能な元素数が限定され複雑な補正計算が必要であるため、多元素を同時に定量分析するには困難がある。また、純水中で岩石の粉碎を行うことで、破断面から出てきた流体を純水に溶かし込むクラッシュリーティングでは、異なるステージで取り込まれた流体包有物の平均値しか知ることができない。近年、FIB 搭載 EPMA または SEM-EDS による流体包有物の元素分析も試みられているが、流体包有物中の凍結させた液相中の元素濃度は低く、その多くが EDS 検出器では検出できないため、通常は流体包有物中の固相の化学組成を決定するのに使用される。1995 年、初めてレーザーアブレーション(LA)と誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を組み合わせた LA-ICP-MS 法による流体包有物分析が報告された(Shepherd and Chenery, 1995)。その後、ICP-MS と LA システムの性能は、それぞれ向上の一途をたどり、流体包有物分析において重要な課題であった(1)測定可能な流体包有物の体積の微小化と(2)同時測定可能元素数の増加が可能となった。そのため、流体包有物の分析技術の開発が盛んになっている。しかし、LA-ICP-MS 分析を用いた流体包有物の測定は、標準試料調製法や分析条件設定等調整の困難さがあり、世界的に限られた研究室でのみ実施可能という現状がある。

2. 研究の目的

LA-ICP-MS 分析によって容易に流体包有物の化学組成の決定が行えるようになれば、マントルゼノリスから火山岩中の流体包有物まで、多岐にわたる岩石中の流体包有物に適用が可能である。そこで、LA-ICP-MS を用いて流体包有物の迅速多元素同時分析法を確立し、流体包有物中の微量元素を含めた化学組成の定量分析を行う。その後、確立した分析法を、岩石-流体反応によって形成した天然の流体包有物に適用することで、岩石形成に關与する流体の元素運搬能力を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、エキシマレーザーシステム(ESI NWR193UC)と四重極型 ICP-MS(Agilent 7700x)を組み合わせた LA-ICP-MS システムを利用し、流体包有物の迅速多元素同時分析法を確立する。この際、研究代表者の考案した流体包有物分析のための標準試料調整法についても検討をする。確立した分析法を天然の岩石中の流体包有物に適用をした。適用対象試料は、沈み込み帯深部において岩石-流体反応により形成された高压変成岩(ヒスイ輝石石英岩)中の流体包有物であり、その化学組成を決定することで、沈み込み帯深部の流体の特徴を検討した。

4. 研究成果

本研究において、LA-ICP-MS による流体包有物の定量分析法が確立された。研究代表者の考案した標準試料調整法を検討したところ、ガラス標準試料に比べ定量下限が小さくなると期待されるものの、利用可能な LA システムが限定されることやレーザー条件設定の困難さといった幾つかの課題が明らかとなった。本研究で確立した分析法を用い、沈み込み帯において岩石-流体反応によって形成した岩石(埼玉県寄居産のヒスイ輝石石英岩)を対象に流体包有物の元素分析を実施した。その結果について、以下に示す。

寄居産ヒスイ輝石石英岩は、沈み込み帯においてアンチゴライトの安定領域で、原岩である火成岩を交代して形成された岩石である(Fukuyama et al., 2013, Journal of Asian Earth Sciences; Yui & Fukuyama, 2015, Lithos)。そのため、岩石中の流体包有物は沈み込み帯の流体が取り込まれたと考えられる。LA-ICP-MS による流体包有物分析を行った結果、この岩石中の流体包有物は、LILE (Large ion lithophile element)、リチウム、ホウ素、ニオブに加え、クロムや銅、チタンといった遷移金属も含有することが明らかとなった。流体中のみかけの Ti 含有量は多いが、ラマン分光法によって流体包有物中には鋭錐石(TiO_2)が確認されており、流体包有物中の固相も共に測定した可能性がある。流体包有物中の固相の成因は二通りあり、結晶を含んでいない流体が流体包有物として捕獲された後に温度圧力条件の変化に伴って溶存成分が晶出、または流体中に浮遊する固相が捕獲される場合がある。鋭錐石の成因がどちらの場合でも、チタンは原岩である火成岩から溶脱したと考えられる。

本研究対象のヒスイ輝石石英岩が形成される場より更に沈み込み帯の深部では、アンチゴライト蛇紋岩は脱水反応を起こす。このときの流体の化学組成は、蛇紋岩の脱水によって形成したアルプス山脈に産する緑泥石ハルツパージャイトのカンラン石中の流体包有物から得られている(Scambelluri et al., 2004)。蛇紋岩から放出された流体の化学組成は、ヒスイ輝石石英岩の形成流体とは相対的な濃度は異なるものの、コンドライトで規格化したパターンはよく似ており、相対的に LILE に富み、HFSE (High field strength element) に乏しい。アンチゴラ

イト蛇紋岩を脱水させ緑泥石を形成する超高压実験 (3.5 GPa, 700 °C) においても, 流体中には LILE に加え, イットリウム, ジルコニウム, 鉛といった元素が分配され, 天然の流体包有物から得られた流体の化学的特徴と整合的である (Spandler *et al.*, 2014, *Chemical Geology*). さらに, 深部の 4 GPa, 900 °C というザクロ石カンラン岩が形成される条件下の実験では, ザクロ石に HREE 及びイットリウム, ジルコニウムが取り込まれ, カンラン石にホウ素が取り込まれる。しかし, 蛇紋岩からはほぼ全ての LILE とリチウムに加え, かなりの希土類元素, ウラン, ストロンチウム, イットリウム, ジルコニウム, ホウ素, 銀, 金, 鉛, トリウム, ウランといった元素が流体中に溶脱し, 流体中のこれらの元素濃度は実験の出発物質である蛇紋岩自身の元素濃度より高くなること分かっている。結果として, 蛇紋岩の脱水によって生じた流体は相対的に LILE/HREE に高くなる。このような流体が, LILE に富み HFSE に乏しい化学的特徴をもつ島弧マグマを生じさせる可能性が示唆される。

一方, 流体に分配されない HFSE はヒスイ輝石石英岩やザクロ石といった鉱物に取り込まれると考えられる。本研究のヒスイ輝石石英岩中の HFSE 含有量は高く, HFSE の貯蔵庫になっていることを示唆する。また, スペインの Almiraz Massif の緑泥石ハルツバーチャイト中のカンラン岩中のカンラン石は高い HFSE 含有量を示し, イタリアの Voltri Massif の部分的に脱水した蛇紋岩中のカンラン石には高い TiO₂ 値を有するものが報告されている (Garrido *et al.*, 2005, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, De Hoog, *et al.*, 2014, *Contribution to Mineralogy and Petrology*)。これらのことからカンラン石もまた蛇紋岩の脱水で生じた HFSE の貯蔵庫になっていると考えられる。本研究と過去の研究から, 沈み込み帯において HFSE は複数のプロセスによって岩石に蓄えられている可能性が示唆された。LA-ICP-MS による流体包有物分析から, 流体の元素運搬能力がマグマの化学組成に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- 1) Ogasawara M., Fukuyama M., Siddiqui R. H., Zhao Y. Origin of the Ordovician Mansehra granite in the NW Himalaya, Pakistan: constraints from Sr-Nd isotopic data, zircon U-Pb age and Hf isotopes. *Geological Society, London, Special Publications*, v. 481. in press. (doi.org/10.1144/SP481.5) 査読有り。
- 2) Imayama T., Takeshita T., Yi K., Fukuyama M. Early Oligocene partial melting via biotite dehydration melting and prolonged low-pressure - low-temperature metamorphism of the upper High Himalaya Crystalline Sequence in the far east of Nepal. *Geological Society, London, Special Publications*, v. 481. in press. (doi.org/10.1144/SP481.2) 査読有り。
- 3) 福山 繭子. (2018) LA-ICP-MS による流体包有物の元素及び同位体分析. *地球化学*, v. 52, 229-246. (doi.org/10.14934/chikyukagaku.52.229) 査読有り。
- 4) Yamamoto Y., Kameda J., Fukuyama M., Yamaguchi H. (2018) Initiation of tectonic mélange formation associated with the smectite-illite transition at 2-4 km depth in a subduction zone: Hota accretionary complex, central Japan. *GSA special papers*, v. 534, 115-127. (doi.org/10.1130/2018.2534(07)) 査読有り。
- 5) Imayama T., Arita K., Fukuyama M., Yi K., Kawabata R. (2018) 1.74 Ga crustal melting after rifting at the northern Indian margin: investigation of mylonitic orthogneisses in the Kathmandu area, central Nepal. *international Geology Review*, v. 61, 1207-1221. (doi.org/10.1080/00206814.2018.1504329) 査読有り。
- 6) 福山 繭子, 川本 竜彦, 小笠原 正継. (2018) ヒスイ輝石石英岩中の流体包有物の化学組成から決定した沈み込み帯深部における流体の化学的特徴. *月刊地球*, v. 40, 217-224. 査読なし。
- 7) Fukuyama M., Kawamoto T., Ogasawara M. (2017) Chemical composition of fluid inclusions in the Yorii jadeite-quartz rocks from the Kanto Mountains, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, v. 112, 281-290. (doi.org/10.2465/jmps.170331) 査読有り。
- 8) Suga K., Yui T.-F., Miyazaki K., Sakata S., Hirata T., Fukuyama M. (2017) A revisit to the Higo terrane, Kyushu, Japan: The eastern extension of the North China-South China collision zone. *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 143, 218-235. (doi.org/10.1016/j.jseaes.2017.04.006) 査読有り。
- 9) Keeditse M., Rajesh H. M., Belyanin G. A., Fukuyama M., and Tsunogae T. (2016) Primary magmatic amphibole in Archaean meta-pyroxenite from the central zone of the Limpopo Complex, South Africa. *South African Journal of Geology*, v. 119, 607-622. (doi.org/10.2113/gssajg.119.4.607) 査読有り。

[学会発表] (計 31 件)

- 1) 福山 繭子, 川本 竜彦, 小笠原 正継. 流体包有物の LA-ICP-MS 分析で得られた沈み込み帯深部流体の化学的特徴とそれら流体の島弧マグマへの影響. 2018 年度日本地質学会東北支

- 部会 2019 年 3 月 (秋田) .
- 2) Fukuyama M., Ogasawara M., Kawamoto T. Chemical composition of fluid in the subduction zone: Quantitative analysis of individual fluid inclusions by LA-ICP-MS. The Ninth Symposium on Polar Science, 2018 年 12 月 (東京) .
 - 3) Hoang N., Hauzenberger C., Fukuyama M., Konzett J. Cenozoic volcanism in the Bolaven Plateau, Southern Laos. GEOSEA 2018, 2018 年 10 月 (ハノイ, ベトナム) .
 - 4) 福山 繭子, モーゼスカチェムエ . マラウイ・ンチェウ地方チマズル鉱床に産する コランダムの特徴及び成因と変成作用 . 日本鉱物科学会 2018 年年会 2018 年 9 月 (山形) .
 - 5) 福山 繭子, 小笠原正継 . 琉球列島花崗岩類の成因 ジルコン U-Pb 年代と全岩 Sr-Nd 同位体組成からの制約 . 2018 年度日本地球化学会第 65 回年会 2018 年 9 月 (沖縄) .
 - 6) 伊藤久敏, 福間浩司, 福山 繭子, 堀江憲路, 竹原真美, 山田隆二 . ジルコン U-Pb 年代と古地磁気・地化学分析から見た第四紀黒部川花崗岩の生成過程 . 日本地質学会第 125 年学術大会 2018 年 9 月 (札幌) .
 - 7) 福山 繭子, 小笠原正継, 堀江憲路, 竹原真美 . 釜石鉱山周辺の火成岩類のジルコン SHRIMP U-Pb 年代と地球化学的特徴 . 日本地質学会第 125 年学術大会 2018 年 9 月 (札幌) .
 - 8) 福山 繭子, 小笠原正継, Rehanul Huq Siddiqui . 炭酸塩鉱物の U-Pb 年代測定標準試料としてのパキスタンパロチスタン産トラパーチンの年代学的・地球化学的特徴 . 日本地質学会第 125 年学術大会 (札幌) .
 - 9) 福山 繭子, 小笠原正継, 堀江憲路, 竹原真美 . 釜石スカルン鉱床に伴う火成岩類のジルコン SHRIMP U-Pb 年代測定と地球化学的特徴 . 資源地質学会第 68 回年会学術講演会 2018 年 6 月 (東京) .
 - 10) Imayama T., Arita K., Fukuyama M., Yi K., Kawabata R. Recent Advances in Understanding Mountain Building Processes: Methodology, Observations, Models and Implications. AOGS 15th annual meeting, 2018 年 6 月 (ホノルル, ハワイ) .
 - 11) 福山 繭子, 小笠原正継, Siddiqui Rehanul Huq . トラパーチンの微量元素組成と U-Pb 年代 : 方解石 U-Pb 年代測定法の標準試料としての可能性 . 日本地球惑星科学連合, 2018 年 5 月 . (千葉) .
 - 12) 福山 繭子 . MC-ICP-MS (Nu Plasma II) による高精度銀同位体分析法 . 日本地球惑星科学連合, 2018 年 5 月 . (千葉) .
 - 13) Imayama T., Arita K., Fukuyama M., Keewook Y., Kawabata R. 1.74 Ga felsic magmatism formed via crustal melting: Investigation of mylonitic orthogneisses in the frontal zone of the Kathmandu Complex, central Nepal. 日本地球惑星科学連合, 2018 年 5 月 . (千葉) .
 - 14) Ogasawara M., Fukuyama M., Tangwattananukul L. U-Pb zircon ages and geochemistry of granitic rocks in the Chanthaburi Terrane, Southeast Thailand. The 16th Gondwana International Conference, 2017 年 11 月 (バンコク, タイ) .
 - 15) Ogasawara M., Fukuyama M., Tangwattananukul L. U-Pb ages of detrital zircon from the Khao Thalai red beds in the Chanthaburi Province, Southeast Thailand. The 16th Gondwana International Conference, 2017 年 11 月 (バンコク, タイ) .
 - 16) Imayama T., Takeshita T., Yi K., Fukuyama M. Early Oligocene partial melting and prolonged low P/T anatexis of the upper high Himalaya Crystalline Sequences in far-eastern Nepal. The Geological Society of America 129th Annual meeting, 2017 年 10 月 (ワシントン, 米国) .
 - 17) 福山 繭子, 川本竜彦, 小笠原正継 . 沈み込み帯深部における流体の化学的特徴の推定 : 沈み込み帯の高圧変成岩に捕獲された流体包有物の化学組成からの検討 . 日本火山学会 2017 年度秋季大会, 2017 年 9 月 (熊本) .
 - 18) 福山 繭子, 川本竜彦, 小笠原正継 . 埼玉県寄居地域のヒスイ輝石石英岩中の流体包有物の化学組成とその特徴 . 日本地質学会第 124 年学術大会, 2017 年 9 月 (愛媛) .
 - 19) 小笠原正継, 福山 繭子 . 琉球列島の花崗岩類のジルコン U-Pb 年代と Sr-Nd 同位体組成 . 日本地質学会第 124 年学術大会, 2017 年 9 月 (愛媛) .
 - 20) 福山 繭子, 小笠原正継, Rhanul Huq Siddiqui . パキスタン, チャガイ地域に産するトラパーチンの地球化学的特徴と Sr 同位体比 . 2017 年度日本地球化学会年会, 2017 年 9 月 (東京) .
 - 21) Pham Q., Ishiyama D., Ogawa Y., Fukuyama M. Transport and speciation of trace metals in Tama - Omono River system in Akita Prefecture, Japan. Goldschmidt 2017, 2017 年 8 月 (パリ, フランス) .
 - 22) Fukuyama M., Kawamoto T., Ogasawara M. Characteristics of fluid in a subduction zone during the formation of jadeite-quartz rocks. Goldschmidt 2017, 2017 年 8 月 (パリ, フランス) .
 - 23) Pham Q., Ishiyama D., Fukuyama M., Ogawa Y. Role of chemical forms for transportation of metals in Tama-Omono Rivers, Akita Prefecture, Japan. 日本地球惑星科学連合, 2017 年 5 月 (千葉) .
 - 24) Yamamoto Y., Fukuyama M., Ujiie K., Hires T., Hamada Y., Kitamura M., Kamiya N.

- Preferred-earthquake rupture propagation to the hangingwall of the shallow part of the out-of-sequence thrust: Ishido Fault in Boso Peninsula, central Japan. AGU Fall Meeting, 2016年12月(サンフランシスコ, 米国).
- 25) 鳥海光弘, 福山繭子. 長期流体移動による交代縞構造と2Dパーコレーション剪断不安定. 日本地質学会第123年学術大会, 2016年9月(東京).
 - 26) 山本由弦, 福山繭子, 千代延俊, 氏家恒太郎, 濱田洋平, 神谷奈々. 沈み込み帯浅部における地震性すべりの材料物質: 房総半島石堂断層(OST). 日本地質学会第123年学術大会, 2016年9月(東京).
 - 27) Fukuyama M., Ogasawara M. Determination of fluid composition by LA-ICP-MS: an example from fluid inclusion in jadeite-quartz rock from the Kanto Mountains, Japan. Goldschmidt 2016. 2016年6-7月(横浜).
 - 28) Kachemwe M., Fukuyama M., Ishiyama D. Geochemical characteristics of groundwater in Southern Malawi. Goldschmidt 2016. 2016年6-7月(横浜).
 - 29) Fukuyama M. Practical course of petrology and geochemistry for students in the field of mineral resources. Goldschmidt 2016. 2016年6-7月(横浜).
 - 30) 福山繭子, 石山大三. 釜石鉍山スカルン鉍化作用に伴う元素挙動の特徴. 資源地質学会第66回年会学術講演会, 2016年6月(東京).
 - 31) Pham Q., Ishiyama D., Ogawa Y., Fukuyama M. Evaluation on the relationship between chemical form and the distribution of elements in river water of Shibukuro-Tama-Omono River System in Akita Prefecture. 資源地質学会第66回年会学術講演会, 2016年6月(東京).

〔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

http://akitauiinfo.akita-u.ac.jp/html/100000202_ja.html

<https://www.akita-u.ac.jp/tenure/researcher/#fukuyama>

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：
ローマ字氏名：

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。