

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03773

研究課題名（和文）沈み込み帯マグマへの流体と堆積物メルトの寄与を制約するためのホウ素分析法の開発

研究課題名（英文）Development of boron determination for constraining the contributions of fluid and sediment melt to subduction magmas

研究代表者

中井 俊一（Nakai, Shun'ichi）

東京大学・地震研究所・教授

研究者番号：50188869

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：沈み込み地域の火成活動の理解には、沈み込むスラブからの流体の量を定量的に知ることが重要であるが、その指標として、ホウ素の濃度が有効である。今世紀に入って即発ガンマ線放射化分析での研究が多くなったが、原発事故の後、原子炉による分析が行えなくなった。本研究では、既存の実験設備をホウ素分析に適した環境に改善し、ホウ素を正確に定量することに成功した。開発した方法を、九州やチリの沈み込み地域での火成活動の研究に適用した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は火山岩中のホウ素を、正確に比較的簡単な方法で分析する手法を開発した。開発した分析方法は、地球化学の国際学術誌にオープンアクセス文献として公開された。原発事故により放射化分析が難しくなり停止状態であった、ホウ素地球化学の分析研究が再開されるきっかけになることが期待できる。

研究成果の概要（英文）：Boron is used as an important tracer to assess contributions of subduction fluids in arc environments. Because boron analyses using chemical methods have difficulties, prompt gamma ray neutron activation analysis which requires no chemical handling, has been used for boron determination since the 1990s. However, after the nuclear power plant accident in 2011, neutron radiation experiments were halted in Japan. This study developed an analytical method using isotope dilution method for boron in volcanic rocks. The developed method has been successfully applied to the studies on subduction volcanisms in Kyushu island and Chile.

研究分野：地球化学

キーワード：ホウ素 同位体希釈分析 ICP質量分析計 ブランク 火成岩 沈み込み流体

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、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

沈み込み地域の火成活動の理解には、火成活動を引き起こす沈み込むスラブからの流体の量を定量的に知ることが重要である。スラブ流体の寄与の指標として、ホウ素の濃度やホウ素と流体による付加が小さい元素の比（例えば、B/Nb比）が良く用いられる。湿式化学分析によるホウ素の分析はクリーンルームに用いられているフィルターからの汚染のため難しく、今世紀に入ると化学分解操作を必要としない即発ガンマ線放射化分析での研究が多くなった。ところが東日本大震災による原発事故の後、研究用の原子炉が使用できなくなり、放射化分析が行えなくなっている。本研究では、研究代表者が使用してきた既存の実験設備をホウ素分析に適した環境に改善し、ホウ素を湿式化学分析により定量分析を行えるようにし、沈み込み地域での火成活動の研究に適用することを目指した。

### 2. 研究の目的

本研究ではICP質量分析計を用いたホウ素の分析を確立することを目指した。岩石を化学的に分解し微量元素を定量する分析は、低バックグラウンドのクリーンルームで行われる。ところが、クリーンルームの無塵化のために使われるHEPAフィルターはホウ素含有のガラス繊維で作られていてホウ素を多く含む。そのため一般のクリーンルームではホウ素のバックグラウンドは非常に高い。クリーンルーム内に設置された純水製造装置で製造される純水も高濃度のホウ素を含む。この問題を解決するために、湿式化学操作が不要な即発ガンマ線中性子放射化分析を用いたホウ素分析が盛んに行われてきて、沈み込み地域の流体の寄与の制約の理解に大きな貢献を果たした。

ホウ素の放射化分析は東海村のJRR-3号炉を用いて行われてきたが、2011年の東日本大震災とその後の福島原発事故以降、本研究が終了した2021年にいたるまで放射化によるホウ素分析は再開されていない。湿式化学処理を含むホウ素分析は日本では、岡山大学惑星物質研究所や海洋研究開発機構高知コア研究所で行われてきた。研究代表者も先行研究を参考に標準岩石などのホウ素の定量分析を試みたが、ホウ素のバックグラウンドが心配通り高いことが明らかになった。本研究では、ホウ素バックグラウンドの低減化を図り、改善された環境でホウ素の質の高いデータを産出する方法を開発することを目指した。

また本研究では即発ガンマ線中性子放射化分析で難しい低濃度領域での信頼できる分析値の産出法を確立することを目指した。即発ガンマ線中性子放射化分析のホウ素濃度測定精度は10ppm程度の試料では3-5%であるが、1ppmを切る低濃度試料では30-50%に低下する。

### 3. 研究の方法

本研究では、既存の実験施設と装置を改良しホウ素分析を確立し、火山岩試料への適用により、沈み込み帯火成活動への流体の寄与の検証を行うことを目指した。ホウ素分析法の確立は下記のように行った。

まずクリーンルームの空気循環部に使われている除塵フィルターをHEPAフィルターから低ホウ素の素材に切り替えた。試料を蒸発乾固させる操作は、密閉型の酸蒸発装置(EvapoClean; Meinhard, USA)で行うことが多かったが、試料乾固ボックスのフィルターも低ホウ素素材の物に交換し乾固ボックスでも作業が行えるようにした。分析用の超純水は2社の製品を比較したところ、ホウ素ブランクに大きな差があったため低ブランクの物を使用した。岩石の分解に用いる酸についても低ブランクの超純水を提供している会社の物に変更した。本研究で分析に用

いるICP質量分析装置は、以前四ホウ酸リチウムの溶融ビードをレーザーアブレーションICP質量分析計により分析していた部屋に設置されているため、バックグラウンドが高い問題があった。ICP質量分析計のコリジョンセルにヘリウムガスを流すことにより、ホウ素11のバックグラウンドを2,000cps以下まで下げることが成功した。以上の改良で分析の準備が整った。

ホウ素の分析法として、内標準法、標準添加法、同位体希釈分析を比較した。内標準法は、ICP質量分析の際に、濃度標準溶液と試料溶液の化学組成が異なるため、元素の感度に差が生じることを補正するために、試料溶液に含まれない内標準元素を濃度標準溶液と試料溶液に添加し、二つの溶液の内標準元素の感度の差から、補正を行う方法である。内標準元素は分析対象元素と似た質量数を持つ元素が望ましい。ホウ素に近い質量数を持つ元素で、試料溶液に含まれない元素が無い場合、この方法は断念した。標準添加法は試料を分解して得た溶液に、分析対象元素を添加しない物、既知量添加した物を数種類作成し、分析対象元素の添加量と対象元素のシグナル強度の変化の関係から、試料分解溶液に含まれていた対象元素濃度を求める方法である。同位体希釈分析は、分析対象元素で自然界と異なる同位体組成を持つスパイクを既知量添加し、試料中の対象元素とスパイクを混合し、混合物の同位体組成を測定することにより、試料が含んでいた対象元素の濃度を測定する方法である。ホウ素は10と11の同位体を持ち、自然界では11が80.1%をしめる。今回、スパイクとしてSpex社のホウ素10が97%程度に濃縮した物質を用いた。

標準添加法による分析は次のように行った。テフロンビーカー中に岩石試料と、フッ化水素酸、塩酸、マンニトール溶液を混合し、蓋をしたまま70度で1日程度加熱し、岩石を分解する。密閉系の試料乾固システムで、60度で試料を乾固した後、ICP質量分析計の測定用の2%硝酸で残渣を溶解する。溶解した部分の溶液を3つに分け、ホウ素を添加しない物、既知量添加する物2つとし、それぞれの溶液は2%硝酸で分析用に希釈する。ICP質量分析計でホウ素シグナルの測定を行った。

同位体希釈分析は次のように行った。テフロンビーカー中に岩石試料とホウ素スパイクを混ぜ、フッ化水素酸、塩酸、マンニトール溶液を混合し、蓋をしたまま70度で1日程度加熱し、同位体平衡に達せさせる。密閉系の乾固システムを用い、60度で試料を乾固した後、ICP質量分析計の測定用の2%硝酸で残差を溶解し、溶解した部分のみを用いてホウ素10とホウ素11のシグナル強度比の測定を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 分析法の比較・分析の精度、正確さ

内標準法、標準添加法、同位体希釈分析のうち、内標準法は適切な内標準元素が存在しないため利用できないことが分かった。標準添加法を用いてホウ素濃度が3ppmから35ppmの範囲にある3個の標準岩石（玄武岩）を分析した結果、3回の実験の平均値は後述する同位体希釈分析の結果と誤差範囲内で一致したものの、相対標準誤差は10%程度であった。研究代表者のグループが以前ベリリウムに対して標準添加法を用いた分析した際の相対標準誤差は5%以下だったことと比較すると、有意に誤差が大きかった。バックグラウンドが大きい環境に設置されているICP質量分析計を用いなければなかったため、バックグラウンドの変動により分析の精度が悪化したと考えられる。一方、ホウ素濃度が0.1ppmから165ppmの範囲の12個の標準岩石に同位体希釈分析を適用したが、その結果は、信頼性が高いと考えられる、表面電離型質量分析計による同位体希釈分析の結果などと多くは整合的であった。また相対標準誤差は3%以下であった。以上の比較実験の結果から、同位体希釈分析法を採用することとした。

ICP質量分析計を用いた同位体希釈分析によるホウ素の定量結果を、即発ガンマ線中性子放射化分析の結果と比較した。即発ガンマ線分析でホウ素濃度が、2から160ppmと報告されている標準岩石9試料に対して、本研究の結果は10%以内の差で一致した。

ホウ素濃度が1ppm以下の標準岩石BIR-1aに対して、 $0.114 \pm 0.005$ ppm(5回の分析の繰り返し再現性)の結果を得た。これまでの報告値は少なくバラツキが大きいため、正確さを評価することは難しい。ホウ素濃度が低いため、希釈率の低い溶液により同位体比分析を行うため、試料導入時にバックグラウンドの変化が認められた。この変化は同位体比の測定の正確さ、ひいてはホウ素濃度の正確さに影響する可能性は残る。

以上の結果をGeochemical Journal誌に2021年に論文発表した。論文はオープンアクセスで公開している。

## (2) 開発した分析法の火山岩試料への適用

本研究で開発した方法を島弧火山岩試料へ適用しホウ素濃度の定量を行っている。日本やチリの試料を分析し、チリの試料についての分析結果は日本地球化学会の2019年度年会などで発表した。九州の火山の分析結果は他の地球化学データと組み合わせて論文を作成中である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shun'ichi Nakai	4. 巻 55
2. 論文標題 Boron determinations of silicate reference rocks by the isotope dilution method in a high-background environment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geochemical Journal	6. 最初と最後の頁 27 - 31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2343/geochemj.2.0614	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Arshad Ali and Shun'ichi Nakai	4. 巻 162
2. 論文標題 Multi-element isotope study of natrocarbonatites (1993 lava flows) from Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania: Implications for core-mantle interactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of African Earth Sciences	6. 最初と最後の頁 NA
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jafrearsci.2019.103725	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 吉田邦夫, 佐藤正教, 中井俊一	4. 巻 225
2. 論文標題 ストロンチウム同位体分析による漆の産地同定	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 国立歴史民俗博物館研究報告	6. 最初と最後の頁 99 - 138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 深川礼弥, 三好雅也, 藤井純子, 佐野貴司	4. 巻 27
2. 論文標題 福井県三国海岸に分布する暗色火山岩礫の記載岩石学的特徴および全岩化学組成	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 福井大学地域環境研究教育センター研究紀要「日本海地域の自然と環境」	6. 最初と最後の頁 15 - 21
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ali, A and S. Nakai	4. 巻 162
2. 論文標題 Multi-element isotope study of natrocarbonatites (1993 lavafloes) from Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania: Implications for core-mantle interactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of African Earth Sciences	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jafrearsci.2019.103725	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakagawa, R., S. Nakai, T. Honda and T. Miyakoshi	4. 巻 25
2. 論文標題 Materials and provenance determination of lacquerware from the Ryukyu Kingdom period by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and 87Sr/86Sr isotope ratio	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Archaeological Science: Reports	6. 最初と最後の頁 72-76
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jasrep.2019.03.026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kobayashi, M., H. Sumino, R. Burgess, S. Nakai, T. Iizuka, J. Nagao, H. Kagi, M. Nakamura, E. Takahashi, T. Kogiso and C. J. Ballentine	4. 巻 20
2. 論文標題 Halogen heterogeneity in the lithosphere and evolution of mantle halogen abundances inferred from intraplate mantle xenoliths	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Geochemistry, Geophysics, Geosystems	6. 最初と最後の頁 952-973
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2018GC007903	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 三好雅也・齋藤恭子・佐野貴司・藤井純子	4. 巻 125
2. 論文標題 福井県三国海岸に産する黒曜石礫の全岩化学組成およびK-Ar年代	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 地質学雑誌	6. 最初と最後の頁 775-779
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5575/geosoc.2019.0022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yorinao Shitaoka, Takeshi Saito, Junji Yamamoto, Masaya Miyoshi, Hidemi Ishibashi, Tsutomu Soda	4. 巻 46
2. 論文標題 Eruption age of Kannabe volcano using multi-dating: Implications for age determination of young basaltic lava flow	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Geochronometria	6. 最初と最後の頁 49-56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/geochr-2015-0108	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakai, S., A. Takamasa, T. Fujiwara, S. Toyoda, J. Ishibashi, R. Yoshizumi and T. Urabe	4. 巻 486
2. 論文標題 Influence of Th-rich mineral phases on U-Th radioactive disequilibrium ages of sulfide deposits from the Okinawa Trough	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Geology	6. 最初と最後の頁 61-72
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemgeo.2018.04.004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Agashev, A. M., S. Nakai, I. V. Serov, A. V. Tolstov, K. V. Garanin and O. E. Kovalchuk	4. 巻 112, Supplement
2. 論文標題 Geochemistry and Origin of the Mirny field kimberlites, Siberia	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Mineralogy and Petrology	6. 最初と最後の頁 597-608
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00710-018-0617-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kobayashi, M., H. Sumino, R. Burgess, S. Nakai, T. Iizuka, J. Nagao, H. Kagi, M. Nakamura, E. Takahashi, T. Kogiso and C. J. Ballentine	4. 巻 20
2. 論文標題 Halogen heterogeneity in the lithosphere and evolution of mantle halogen abundances inferred from intraplate mantle xenoliths	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Geochemistry, Geophysics, Geosystems	6. 最初と最後の頁 952-973
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2018GC007903	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hidemi Ishibashi, Yukiko Suwa, Masaya Miyoshi, Atsushi Yasuda, Natsumi Hokanishi	4. 巻 70
2. 論文標題 Amphibole - melt disequilibrium in silicic melt of the Aso-4 caldera-forming eruption at Aso Volcano, SW Japan.	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Earth, Planets and Space	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1186/s40623-018-0907-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 三好雅也・畑中健徳・吉川博輔・藤井純子・馬渡秀夫・小林 暉・内山田朋弥・山本博文	4. 巻 71
2. 論文標題 マグマ生成実験を活用したジオパークの小学校における火山教室	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 地学教育	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 三好雅也
2. 発表標題 マグマの熱を実感する実験教材
3. 学会等名 国際火山噴火史情報研究集会 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中井俊一
2. 発表標題 同位体希釈分析によるケイ酸塩岩石中のホウ素の定量
3. 学会等名 日本地球化学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤亜樹, 折橋裕二, 中井俊一, 新正裕尚, ホセナランホ, 安間了
2. 発表標題 チリ南部火山地帯における島弧火山岩中におけるホウ素およびその他微量元素の特徴
3. 学会等名 日本地球化学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaya Miyoshi, Kabuto Hamada, Junko Fujii, Hirofumi Yamamoto
2. 発表標題 Volcanology Classes in Japanese Geoparks: Application of Magma Formation Experiments.
3. 学会等名 15th Annual Meeting, Asia Oceania Geoscience Society (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	三好 雅也  (Miyoshi Masaya)  (50557353)	福岡大学・理学部・教授   (37111)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------