

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月25日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21340159

研究課題名（和文） マントル中の白金族元素の挙動に対する硫化鉍物相の役割の解明

研究課題名（英文） Investigation for the role of sulfide phases on the behavior of platinum-group elements in the Earth's mantle

研究代表者

小木曾 哲 (KOGISO TETSU)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・准教授

研究者番号：60359172

研究成果の概要（和文）：マントル中での白金族元素の挙動に Fe-Ni-Cu 硫化鉍物が与える影響を調べることを目指して、硫化鉍物の高圧相平衡関係を高圧実験で決定するための実験手法と、フェムト秒レーザー照射 ICP-MS 装置で高圧実験生成物の白金族元素濃度を決定するための分析方法を確立した。

研究成果の概要（英文）：In order to investigate the role of Fe-Ni-Cu sulfide minerals on the behavior of platinum-group elements in the Earth's mantle, we have established methods for determining high-pressure phase equilibria of sulfide phases with high pressure experiments, and for quantitative analysis of platinum-group elements with femto-second laser-ablation ICP-MS apparatus.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学，岩石・鉍物・鉍床学

キーワード：高圧実験，ピストンシリンダー，マントル，放射光 X 線，ICP-MS

## 1. 研究開始当初の背景

地球誕生時の地球内部の分化過程を明らかにすることは、その後の地球内部物質の化学進化を議論する上で不可欠である。そして、地球形成初期の内部分化過程を知る上で重要な鍵となるのが、白金族元素 (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) である。なぜなら、地球形成時の核-マントルの分離過程や、核-マントル間の化学的相互作用は、マントル中における白金族元素の濃度や同位体比組成に反映されているからである。しかし、マントル中での硫化鉍物と白金族元素の振る舞いについての

理解は進んでいない。

マントルカンラン岩中の白金族元素は、Fe-Ni-Cu 硫化鉍物に 1~100ppm オーダーで含まれている場合と、独立した白金族鉍物 (Ru-Os 硫化鉍物・Ir-Os 合金等) として存在する場合がある。白金族鉍物はほとんどの場合、Fe-Ni-Cu 硫化鉍物に伴って観察される。従って、マントル中の白金族元素の挙動は、Fe-Ni-Cu 硫化鉍物のマントル中での安定性・分布・白金族元素の溶解量に大きく支配されている可能性が高い。しかし、マントル深部に相当する高温高圧下での

Fe-Ni-Cu-S 系の相平衡関係はほとんど研究されてこなかった。したがって、マントルに存在すると予想される Fe-Ni-Cu 硫化鉱物相の平衡組成と安定領域は詳細には分かっていない。一方、カンラン岩中の白金族鉱物の大半は 10 $\mu\text{m}$  以下の微小な粒として存在するため、発見・分析した例自体が少なく、実際のマントル中での実体はよくわかっていない。このように、マントル中の白金族元素の挙動を支配する相に関して未知の部分が多いことが、白金族元素の濃度や同位体比をもとに金属核の形成過程や核-マントル相互作用について議論する上での障害となってきた。

## 2. 研究の目的

本研究では、マントル中で安定な硫化鉱物の高圧相平衡関係と、その白金族元素の挙動への影響を解明することを目指した。白金族元素の主要ホスト相である Fe-Ni-Cu 硫化鉱物は、磁硫鉄鉱( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )、ペントランド鉱( $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ )、黄銅鉱( $\text{CuFeS}_2$ )など Fe・Ni・Cu を主成分としている。しかし、これら天然のカンラン岩試料にみられる硫化鉱物がマントル条件下でも安定かどうかは、実験的には詳細に確かめられていない。そこで、マントル条件下のカンラン岩で、どのような組成の硫化鉱物がどの温度圧力範囲で安定して存在するかを、高圧相平衡から明らかにすべく、硫化鉱物の高圧相平衡実験の手法を確立することを試みた。また、白金族鉱物は、その微小さ・希少さゆえに、カンラン岩から発見して基礎的な記載をすることさえ困難である。そこで、放射光 X 線を用いた蛍光 X 線分析・X 線 CT などの手法により、天然のカンラン岩中から微小な白金族鉱物を効率的に発見する方法論の確立を試みた。

## 3. 研究の方法

硫化鉱物は一般に、高圧実験に用いる金属類との反応性が高い上、圧媒体やカプセルにわずかに含まれる水・酸素とも容易に反応して水和物・硫酸塩を形成しやすいため、安定した高圧相平衡実験をすることが難しい。そこで本研究では、硫化鉱物の高圧実験に適した試料カプセル・圧力媒体の素材・組み合わせを見いだすことに重点をおいた実験を行った。また、硫化鉱物中の白金族元素濃度を決定するために、フェムト秒レーザー照射 ICP-MS 分析装置で白金族元素の定量分析を行うための手法開発を行った。最適なカプセル素材を決定した後、Fe-Ni-S 系の高圧相平衡および白金族元素の Fe-Ni-S への溶解度を決定する実験を行うことを当初は目指していたが、本研究のために新たに導入したピストンシリンダー型発生装置 (PG-100) でカプセル選定のための実験を行う以前に、当初は

予想していなかった様々な不具合が発生した。そのため、圧力を正確に見積もるための圧力更正曲線を確立するまでに多くの時間が費やされたため、Fe-Ni-S 系および白金族元素を入れた系での高圧実験は、今後の課題として残された。

白金族鉱物の発見・記載は、大型放射光施設 Spring-8 を利用して行った。マイクロビーム蛍光 X 線と、結像型 X 線 CT 法による三次元撮像で、カンラン岩の薄片試料中の白金族元素を二次元および三次元的にマッピングして、白金族元素の濃集部分を短時間で効率的に見つけ出すことを試みた。

## 4. 研究成果

ピストンシリンダー型装置を用いた高圧実験では、シリカガラス・グラファイト・焼結 BN の 3 種類について、硫化鉱物との反応性を調べた。3 種類それぞれを円筒形に加工して白金のチューブに入れた二重カプセルに FeS の粉末を入れて密封し、1~1.5GPa の圧力範囲で、FeS のソリダス近傍の温度で保持して急冷し、急冷物を電子線マイクロプローブで分析した。その結果、シリカガラスおよびグラファイトを用いた実験が、最も安定して FeS の部分融解物を保持できていることがわかった。ただし、シリカガラスにクラックが入って外側の白金と接する可能性があること、少量の酸素が FeS に混入しやすいことから、シリカガラスと白金との間に、変形および酸化を防ぐためのなんらかのバッファが必要であることがわかった。BN を用いた場合は、他の素材を用いた時よりも有意に部分融解度が高かった。これは、BN に吸着していた  $\text{H}_2\text{O}$  の影響であると考えられる。また、実験生成物の白金族元素濃度を ICP-MS 装置で分析するための準備として、フェムト秒レーザーアブレーションにより白金族元素を含む金属標準物質の分析を行った。そして、実験生成物の白金族元素濃度をフェムト秒レーザーアブレーションによって定量分析することを確認した。

Spring-8 における実験では、白金族鉱物のカンラン岩中での分布を空間的に捉えるために、放射光 X 線を用いた結像型 X 線 CT によるカンラン岩の三次元撮像と、マイクロビームを用いた超高分解能での蛍光 X 線分析を行った。結像型 X 線 CT 実験では、Fe-Ni 硫化鉱物と微小な白金族元素含有相が共存しているカンラン岩について、硫化鉱物周辺を 0.5 $\mu\text{m}$  程度の空間分解能で三次元撮像を試みた。しかし、白金族元素含有相を撮像することには成功しなかった。これは、白金族元素含有相の大きさが、撮像の空間分解能の 2 倍程度以下であったために十分なコントラストを得ることができなかったことが原因と思われる。超高分解能蛍光 X 線分析では、

メルトインクルージョン中に含まれる微小な白金族元素含有相 (<2 $\mu\text{m}$ ) を、スポット径 300nm の X 線で二次元スキャンしながら蛍光 X 線を検出器で検知し、二次元の元素マップを作成した。その結果、これらの微小な白金族元素含有相中で、複数の白金族元素が 1  $\mu\text{m}$  以下の空間スケールで異なった場所に濃集していることがわかった。また、白金族元素の分布と、Fe・Ni・Cu の分布との間にある程度の相関があることも明らかとなった。これらの結果は、白金族元素含有相が Fe-Ni-Cu を主体とする硫化鉱物であること、これらの硫化鉱物が Ni に富む相と Cu に富む相に離溶した時に白金族元素の不均質分布が形成されたこと、を示唆している。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① S. Okabayashi, T. D. Yokoyama, Y. Kon, S. Yamamoto, T. Yokoyama, T. Hirata, Evaluation of Laser Ablation in Liquid (LAL) technique as a new sampling technique for elemental and isotopic analysis using ICP-mass spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 26, 1393-1400, 2008. 査読有
- ② K. Ikehata, T. Hirata, Copper isotopic characteristics of copper-rich minerals from the Horoman peridotite complex, Hokkaido, northern Japan, *Econ. Geol.*, in press, 2012. 査読有
- ③ K. Ikehata, K. Notsu, T. Hirata, Copper Isotope Characteristics of Copper-Rich Minerals from Besshi-Type Volcanogenic Massive Sulfide Deposits, Japan, Determined Using a Femtosecond LA-MC-ICP-MS, *Econ. Geol.*, 106, 307-316, 2011. 査読有
- ④ T. Kogiso, K. Suzuki, T. Suzuki, K. Uesugi, Non-destructive detection of platinum-bearing mineral from geological sample by subtraction imaging with synchrotron radiation X-ray, *Adv. Geosci.*, 20, 47-56, 2010. 査読有
- ⑤ T. Kogiso, K. Suzuki, T. Suzuki, Nondestructive search for micrometer-scale platinum-group minerals in mantle peridotite with microbeam X-ray fluorescence analysis, *SPring-8 Research Frontiers*, 2009, 116-117, 2009. 査読無
- ⑥ T. Iizuka, S. Nakai, Y. V. Sahoo, A. Takamasa, T. Hirata, S. Maruyama, The tungsten isotopic composition of Eoarchean rocks: Implications for early silicate differentiation and core-mantle interaction on Earth, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 291, 189-200, 2010. 査読有

[学会発表] (計 14 件)

- ① 小木曾哲, カンラン岩中の白金族元素含有相の起源について, 2011 年度日本地球化学会第 58 回年会, 2011 年 9 月 16 日, 札幌.
- ② 平田岳史, 牧賢志, 横山隆臣, 岡林識起, 折橋裕二, レーザーアブレーション-ICP 質量分析法を用いた局所化学形態分析の試み, 2011 年度日本地球化学会第 58 回年会, 2011 年 9 月 16 日, 札幌.
- ③ T. Kogiso, K. Suzuki, T. Suzuki, K. Uesugi, Two- and three-dimensional imaging of platinum-group minerals at submicrometer scale with synchrotron X-ray, 21st Annual V. M. Goldschmidt Conference, 2011 年 8 月 17 日, プラハ, チェコ共和国.
- ④ T. Hirata, Advances in Resolution and Accuracy of in-situ Determination of Isotope Ratios, 21st Annual V. M. Goldschmidt Conference (招待講演), 2011 年 8 月 15 日, プラハ, チェコ共和国.
- ⑤ T. Hirata, High-versatility of Galvanometric optics for elemental analysis using laser ablation-ICP-mass spectrometry, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (招待講演), 2011 年 5 月 24 日, 京都.
- ⑥ T. Kogiso, Redistribution of platinum-group elements in the lithosphere: hindrance to the estimation of abundances in the mantle, 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 2011 年 5 月 25 日, 千葉.
- ⑦ T. Hirata, Non-traditional Applications of Laser Ablation Technique into the Earth Sciences, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010 年 12 月 8 日, ホノルル, 米国.
- ⑧ T. Hirata, Laser Ablation-ICP-mass spectrometry, The 3rd Asia-Pacific Workshop on Laser Ablation, 2010 年 12 月 2 日, 武漢, 中国.
- ⑨ T. Hirata, Introduction of laser ablation-ICP mass spectrometry as a multifaceted tool in Earth and Biosciences, JAAS Symposium on Atomic Spectrometry, 2010 年 11 月 24 日, 北京, 中国.
- ⑩ T. Hirata, In-situ Elemental and Isotopic Analyses using Femtosecond-Laser Ablation-ICP-mass Spectrometry for Geochemical Samples, Western Pacific Geophysical Meeting 2010, 2010 年 6 月 24 日, 台北, 台湾.
- ⑪ 平田岳史, 無機質量分析法を用いた地球化学研究のグランドデザイン, 第 71 回分析化学討論会, 2010 年 5 月 16 日, 松江.

- ⑫ 小木曾哲, 鈴木勝彦, 鈴木敏弘, 上杉健太郎, 小林記之, レールゾライト中のガラス包有物に伴う白金族鉱物:メルトで運ばれた白金族元素? 2009 年度日本地球化学会第 56 回年会, 2009 年 9 月 17 日, 東広島.
- ⑬ T. Kogiso, K. Suzuki, T. Suzuki, K. Uesugi, T. Kobayashi, PGE-bearing sulfides in melt inclusions in a Tahitian lherzolite xenolith detected with microbeam synchrotron radiation X-ray fluorescence, Micro-Analysis Process Time (MAPT2009), 2009 年 9 月 1 日, エジンバラ, 英国.
- ⑭ T. Hirata, New Application of the femtosecond laser ablation technique for high-spatial resolution isotope geochemistry, Micro-Analysis Process Time (MAPT2009) (招待講演), 2009 年 8 月 31 日, エジンバラ, 英国.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小木曾 哲 (KOGISO TETSU)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・准教授

研究者番号: 6 0 3 5 9 1 7 2

### (2) 研究分担者

平田 岳史 (HIRATA TAKAFUMI)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 1 0 2 5 1 6 1 2

桂 智男 (KATSURA TOMOO)

岡山大学・地球物質科学研究センター・教授 (平成 21 年 12 月 22 日まで)

研究者番号: 4 0 2 6 0 6 6 6

### (3) 連携研究者

なし