

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01184

研究課題名(和文)火山ガラス、メルト包有物の水素同位体比から探る地球の水の起源

研究課題名(英文)Origin of water in the Earth inferred from hydrogen isotope ratios of volcanic glass and melt inclusions

研究代表者

清水 健二 (SHIMIZU, Kenji)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門(高知コア研究所)・主任研究員

研究者番号：30420491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：地球の水の起源に制約を与えるために、地球深部起源(未脱ガスの初期地球を反映する)と考えられるハワイとアイスランドの火山岩を採取し、火山ガラスと鉱物に取り込まれたメルト包有物の含水量と水素同位体比を二次イオン質量分析計(SIMS)を用いて分析した。結果、これらの試料の重水素/水素比は上部マントルのもよりも若干低く、炭素質コンドライトの水素同位体比の範囲にあることが分かった。また、本課題研究期間中に関連する論文を14編公表した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

初期地球内部の水素同位体比に制約を与えたことで、これまで起源物質の候補だった重水素/水素比の著しく低い原始太陽系星雲の可能性は低くなった。今後はより高解像度、高精度で様々な種類の隕石の含水量や水素同位体比を求めることが必要なり、地球の水の起源物質を特定することが急務になる。本研究を通じ、アイスランドのメルト包有物のため、新たに低含水量の水素同位体比の測定法を開発したので、地球の水の起源物質を特定に大いに役に立つことが期待できる。

研究成果の概要(英文)：To constrain the origin of Earth's water, volcanic rocks from Hawaii and Iceland, which are thought to be of the deep mantle origin (reflecting the undegassed early Earth), were collected and their melt inclusions are analyzed for water content and hydrogen isotope ratios of using a secondary ion mass spectrometer (SIMS). The results show that the deuterium/hydrogen ratios of these samples are slightly lower than those of the upper mantle and are within the hydrogen isotope ratios of carbonaceous chondrites. In addition, 14 relevant papers were published during the research period of this project.

研究分野：地球化学

キーワード：SIMS 水素同位体比 地球の水の起源 メルト包有物 火山ガラス

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 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球の材料物質は主にエンスタタイトコンドライト (EC) とされる。それは酸素をはじめ、カルシウム、チタンなど様々な元素の同位体組成において、地球と EC が類似しているためである (Dauphas, 2017)。しかし、全地球の水をはじめとする揮発性成分の総量に比べると、EC のそれらの濃度は著しく乏しく、地球の揮発性成分は EC 起源であるとは考えにくいとされた。したがって、初期地球形成後 (微惑星集積直後)、微量な彗星や炭素質コンドライトなどの揮発性成分に富む隕石が衝突し、地球は水を得たことが提唱され、それに基づき様々な地球形成モデルが立てられている。しかしながら、最近の研究で EC の含水量でも十分に地球の水の総量を賄うことが可能であり、EC の水素同位体比が地球の始源マントルのものに似ているということで水の起源も EC の可能性があることが報告され (Piani et al., 2020)、混沌とした状況である。

この大きな要因の一つとして地球の始原マントルの含水量や水素同位体比は不確定であることが挙げられる。これらの見積りに始原マントルを反映していると考えられる火山岩のガラス部分や火成鉱物に取り込まれたメルト包有物を用いるが、対象試料によって結果が大きく異なる。グリーンランドのパフィン島の火山岩は世界で最も高いヘリウム 3/4 比が報告され、地球形成初期にトラップされたガス成分の関与が大きいとされた。これらの火山岩に含まれるカンラン石中のメルト包有物の水素同位体分析の結果、上部マントルのそれ ($\delta D \approx -60\%$ 、 δD : 基準となる海水の重水素/水素比からのずれ幅を千分率で表記) よりも著しく軽くものが見つかり ($\delta D \approx -220\%$)、地球の水は原始太陽系ガス ($\delta D \approx -800\%$) 起源であるとされた (Hallis et al., 2015)。一方、様々な地域の中央海嶺玄武岩の火山ガラスを用いた研究では、ストロンチウムや鉛などの同位体組成と水素同位体比の関係から、深部マントルは上部マントルの水素同位体比よりも重い ($\delta D \approx -45\%$) 結果となった (Dixon et al., 2017)。研究代表者らは海水混染やリサイクル物質の関与のない玄武岩質ガラスを厳選して高精度分析したところ、世界中の中央海嶺玄武岩とハワイ玄武岩の含水量とフッ素濃度に強い直線性を発見し、これらの関係性は上部マントルと深部 (始源) マントルとの混合で説明できると報告した。また、このトレンドから水が枯渇する方向に外れるものはリサイクル成分の関与があることを示した。さらにハワイ火山の起源マントルの水素同位体比は上部マントルのものより若干低い ($\delta D \approx -100\%$) と見積もり、上述の先行研究と大きく異なる結果となった。パフィン島の著しく低い δD は、軽水素が選択的に拡散し、メルト包有物が加水されたことによるもの、また、中央海嶺玄武岩の火山ガラスから導いた δD が高いという結果は噴火や冷却時に海水などが混染したことによるもの、というような 2 次的な影響によって変質されたことが懸念されるが、これらを検証するためのデータは提供されておらず、分析した試料が初生マグマの水の情報を保持していたものなのか疑わしかった。

2. 研究の目的

本研究はヘリウム 3/4 比が高い地球形成初期にトラップされたガス成分を含むとされるハワイ諸島及びアイスランドの火山岩ガラスやメルト包有物の揮発性成分濃度 (水、二酸化炭素、フッ素、塩素、硫黄) と水素・硫黄同位体比を SIMS (二次イオン質量分析計) を用いて分析する。得られたデータを解析し、始原マントルの含水量と水素同位体分析比を見積もり、地球内部の水の起源と振る舞いに束縛条件を与えることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究課題に適した火山岩試料を集める。ハワイの試料はサンプルリクエストし、アイスランドの試料は現地調査をしてサンプリングする。火山岩の一次記載を行い、火山タイプを特徴付ける。鉱物 (主にカンラン石) や火山ガラス片を分離して、ヘリウム同位体比を分析し、ヘリウム 3/4 比の高い試料を選定し、これらの揮発性成分濃度と水素・硫黄同位体分析の分析を行う。主要・微量元素濃度を分析しデータセットを揃え、全てのデータを用いて解析 (多変量解析) して初生的な情報を抜き出し、始原マントルの含水量と水素同位体比を見積もり、地球の水の起源と振る舞いを制約する。

4. 主な研究成果

(1) アイスランド調査とサンプルリクエスト

マグマ中の水は、陸上に噴火した際に脱ガスによって失われる。そのため、本研究に適した試料は、深海底で水圧がかかったまま噴出し、急冷した脱ガスの少ない火山ガラスや地殻内部のマグマ溜まりで晶出した鉱物に取り込まれたメルト包有物である。また、メルト包有物の水 (水素) は溶岩が冷却して固化する時に鉱物を通じて高速で拡散して逃げるために、陸上を流れ徐冷された溶岩ではなく、爆発的な噴火をして大気で急冷されたスコリア質の火山岩試料がより適している。

アイスランドの火山岩試料は研究代表者と研究分担者の羽生が 2022 年夏にアイスランド大学の Halldósson 教授のアドバイスの元、研究に最適なヘリウム 3/4 比の高いスコリア質の火山岩を約 10 試料、採取してきた。また、レイキャビク付近に氷床下噴火で形成したテーブルト

ップ状の火山に行った。陸上に噴火したにもかかわらず水圧（氷圧）によって脱ガスを逃れた火山ガラスがあり、それらは希ガス同位体比から始原マンタルの寄与がみられるのでその火山ガラスも採取してきた。

ハワイの火山岩試料は1990年代後半に有人潜水探査船「しんかい6500」を用いて、ハワイ諸島沖の大規模な海底調査が行われ、多量の火山岩がJAMSTECに保管されているので、研究代表者が試料をサンプルリクエストし、研究に適した12試料を得た。すでに希ガス同位体比や全岩化学組成のデータセットが揃っている試料もあり、その中からヘリウム3/4比の高い試料やリサイクル成分の影響の少ないものを選定した。

(2) SIMSによる火山ガラス中の含水量のマトリックス効果の検証と補正 (Shimizu et al., 2022)

本研究において、火山ガラス中の含水量の正確な見積もりは必要不可欠である。これまで研究代表者らはSIMSによる火山ガラス中の水を含む揮発性成分濃度分析において火山ガラスの化学組成によるマトリックス効果は無視できることを提唱した。しかし、含水量においてマトリックス効果の報告例もあり、正確な含水量の見積もりのためにマトリックス効果の検証を行った。本研究では、深海底で採取されたフォイダイト質、玄武岩質、安山岩質、流紋岩質の火山ガラス、実験生成物を50個ほど準備した。H₂O含量はマノメトリー法（流紋岩質ガラス； Yamashita, 1999）またはFTIR（フーリエ変換赤外分光計）により測定し、0.02-4.8 wt%の範囲であった。分析はJAMSTECのCAMECA ims-1280HRを用い、Shimizu et al. (2017)と同じ条件で行った。10keVの電子銃で20keV 0.5nAのCs⁺の一次イオンを用いて火山ガラスの表面5ミクロンの領域を分析し、16OH/³⁰Si比をH₂O含量と比較した。その結果、H₂Oと¹⁶OH/³⁰Siの検量線は火山ガラスの組成によって大きく異なることがわかった。同じOH/³⁰Si比の場合、火山ガラスの組成によって含水量は最大5倍も異なり、マトリックス効果があることを確認した（図1）。水 [H₂O/(¹⁶OH/³⁰Si)]の検量線の傾きはSiO₂含有量と弱い相関を示したが、モル重量（g/mol、酸素1モル基準）と非常に強い相関見られた（図2）。この我々は、火山ガラスのH₂O含有量に対するマトリックスの影響は、そのモル重量で補正できる可能性があり、どのような化学組成の火山ガラスにも適用できることを示唆している。

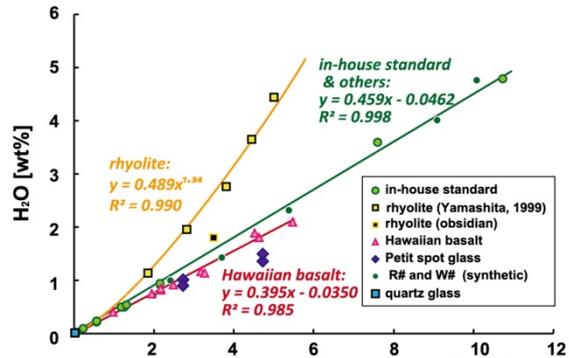


図1) SIMSの¹⁶OH/³⁰Siのマトリックス効果を示す様々な珪酸塩ガラスの水の検量線。

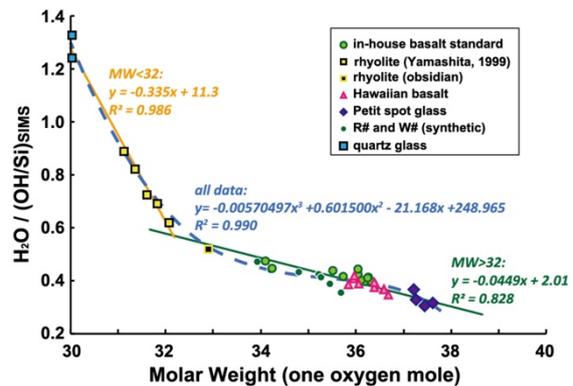


図2) 補正係数[H₂O/(OH/Si)_{SIMS}]とモル重量の関係式

(3) 低含水量玄武岩質ガラスの水素同位体比分析法の確立と応用

アイスランドから採取してきた火山岩を処理し、カンラン石中のメルト包有物の含水量を測ったところ通常の火山岩のメルト包有物と比較して非常に低いもの（H₂O < 0.1wt%）があることが分かった。これまで我々が確立した水素同位体比分析手法(Shimizu et al., 2019)では、OHイオンとODイオンを磁場固定状態でそれぞれ内側のファラデー検出器FCと中央電子増幅検出器EMで同時測定してきた（FC-EM法）が、含水量0.5wt%以上の玄武岩質ガラスを対象に開発したため、アイスランドに産する多くのメルト包有物に対しては対応出来なくなっていた。そこで低含水量玄武岩質ガラスの水素同位体比分析法の技術開発を行った。揮発性物質濃度の内標準試料として用いている含水量0.22wt%の中央海嶺玄武岩のガラスEPR-G3を水素同位体比標準試料として使って、OHイオンとODイオンを磁場固定状態でそれぞれ内側のEM検出器と中央EM検出器で同時測定した（EM-EM法）。EM-EM法の分析時間はFC-EM法の6分から30分に増加したが、分析誤差は2SE、2SD(n=10)で10%に達し、FC-EM法と遜色のない精度で含水量0.1wt%程度の玄武岩質ガラスの水素同位体比の分析が可能となった。本手法を2024年の地球惑星科学連合大会で発表(Shimizu and Ushikubo, 2024)し、西グリーンランドの火山岩中のメルト包有物に応用し、国際誌に論文を投稿中である(Liu et al., submitted)。

引用文献

- Dauphas, N. (2017) The isotopic nature of the Earth's accreting material through time. *Nature* 541, 521-524. 10.1038/nature20830
- Dixon, J.E., Bindeman, I.N., Kingsley, R.H., Simons, K.K., Le Roux, P.J., Hajewski, T.R., Swart, P., Langmuir, C.H., Ryan, J.G., Walowski, K.J., Wada, I. and Wallace, P.J. (2017) Light Stable Isotopic Compositions of Enriched Mantle Sources: Resolving the Dehydration Paradox. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 18, 3801-3839. 10.1002/2016gc006743
- Hallis, L.J., Huss, G.R., Nagashima, K., Taylor, G.J., Halldorsson, S.A., Hilton, D.R., Mottl, M.J. and Meech, K.J. (2015) Evidence for primordial water in Earth's deep mantle. *Science* 350, 795-797.
- Liu, J., Xia, Q.K., Zhou, J.J., Shimizu, K., Larsen, L. and Ushikubo, T. (Submitted) Hydrogen isotopes of the high $3\text{He}/4\text{He}$ picrites from Western Greenland: insights for the primordial water signature in the mantle. *Geology*.
- Piani, L., Marrocchi, Y., Rigaudier, T., Vacher, L.G., Thomassin, D. and Marty, B. (2020) Earth's water may have been inherited from material similar to enstatite chondrite meteorites. *Science* 369, 1110+. 10.1126/science.aba1948
- Shimizu, K., Ushikubo, T., Murai, T., Matsu'ura, F. and Ueno, Y. (2019) In situ analyses of hydrogen and sulfur isotope ratios in basaltic glass using SIMS. *Geochemical Journal* 53, 195-207. 10.2343/geochemj.2.0559
- Shimizu, K., Ushikubo, T., Kuritani, T., Hirano, N. and Yamashita, S. (2022) Modification for the matrix effect in SIMS-derived water contents of silicate glasses. *Geochemical Journal* 56, 223-230. 10.2343/geochemj.GJ22019
- Shimizu, K., Ushikubo, T. (2024) Hydrogen isotope measurements of basaltic glass with relatively low water content, 2024 JpGU Meeting

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件／うち国際共著 5件／うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Liu Jia, Tao Chunhui, Zhou Jianping, Shimizu Kenji, Li Wei, Liang Jin, Liao Shili, Kuritani Takeshi, Deloule Etienne, Ushikubo Takayuki, Nakagawa Mitsuhiro, Yang Weifang, Zhang Guoyin, Liu Yunlong, Zhu Chuanwei, Sun Hao, Zhou Jingjun	4. 巻 584
2. 論文標題 Water enrichment in the mid-ocean ridge by recycling of mantle wedge residue	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Earth and Planetary Science Letters	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.epsl.2022.117455	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 Shimizu Kenji, Ushikubo Takayuki, Kuritani Takeshi, Hirano Naoto, Yamashita Shigeru	4. 巻 56
2. 論文標題 Modification for the matrix effect in SIMS-derived water contents of silicate glasses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 GEOCHEMICAL JOURNAL	6. 最初と最後の頁 223 ~ 230
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2343/geochemj.GJ22019	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 Kubota Yusuke, Matsu'ura Fumihiro, Shimizu Kenji, Ishikawa Akira, Ueno Yuichiro	4. 巻 598
2. 論文標題 Sulfur in Archean komatiite implies early subduction of oceanic lithosphere	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Earth and Planetary Science Letters	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.epsl.2022.117826	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 Kawaguchi Masataka, Koga Kenneth T, Rose-Koga Estelle F, Shimizu Kenji, Ushikubo Takayuki, Yoshiasa Akira	4. 巻 63
2. 論文標題 Sulfur Isotope and Trace Element Systematics in Arc Magmas: Seeing through the Degassing via a Melt Inclusion Study of Kyushu Island Volcanoes, Japan	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Petrology	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) 10.1093/petrology/egac061	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 SANO Takashi, TEJADA Maria Luisa G., NAKANISHI Masao, HANYU Takeshi, MIURA Seiichi, SUETSUGU Daisuke, TONEGAWA Takashi, ISHIKAWA Akira, SHIMIZU Kenji, SHIMIZU Shoka	4. 巻 130
2. 論文標題 Testing the Ontong Java Nui Hypothesis: The Largest Supervolcano Ever on Earth	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Geography (Chigaku Zasshi)	6. 最初と最後の頁 559 ~ 584
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5026/jgeography.130.559	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 Kuritani Takeshi, Shimizu Kenji, Ushikubo Takayuki, Xia Qun-Ke, Liu Jia, Nakagawa Mitsuhiro, Taniuchi Hajime, Sato Eiichi, Doi Nobuo	4. 巻 11
2. 論文標題 Tracing the subducting Pacific slab to the mantle transition zone with hydrogen isotopes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	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) 10.1038/s41598-021-98307-y	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 該当する

1. 著者名 Shidare Masashi, Nakada Ryoichi, Usui Tomohiro, Tobita Minato, Shimizu Kenji, Takahashi Yoshio, Yokoyama Tetsuya	4. 巻 313
2. 論文標題 Survey of impact glasses in shergottites searching for Martian sulfate using X-ray absorption near-edge structure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 85 ~ 98
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gca.2021.08.026	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 Kuritani Takeshi, Sato Eiichi, Wada Keiji, Matsumoto Akiko, Nakagawa Mitsuhiro, Zhao Dapeng, Shimizu Kenji, Ushikubo Takayuki	4. 巻 417
2. 論文標題 Conditions of magma generation at the Me-akan volcano, northern Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Volcanology and Geothermal Research	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.jvolgeores.2021.107323	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 Brounce Maryjo, Reagan Mark K., Kelley Katherine A., Cottrell Elizabeth, Shimizu Kenji, Almeev Renat	4. 巻 22
2. 論文標題 Covariation of Slab Tracers, Volatiles, and Oxidation During Subduction Initiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geochemistry, Geophysics, Geosystems	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) 10.1029/2021GC009823	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 Rose-Koga E.F., Barth A., Bodnar R.J., Bracco Gartner A.J.J., Butters D., Castillejo A., Chilson-Parks B., Choudhary B.R., Cluzel N., Lorenzo-Merino A., Luciani N.Marschall H.R., Shimizu K.	4. 巻 570
2. 論文標題 Silicate melt inclusions in the new millennium: A review of recommended practices for preparation, analysis, and data presentation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Geology	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.chemgeo.2021.120145	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

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 清水健二
2. 発表標題 火山ガラスとメルト包有物の揮発性元素からみた地球内部水循環
3. 学会等名 2022年度地球化学会 (招待講演)
4. 発表年 2022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	羽生 毅 (Hanyu Takeshi) (50359197)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・海域地震火山部門(火山・地球内部研究センター)・グループリーダー (82706)	

6. 研究組織（つづき）

	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	栗谷 豪 (Kuritani Takeshi) (80397900)	北海道大学・理学研究院・教授 (10101)	

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