

平成 30 年 6 月 28 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25400519

研究課題名(和文)沈み込み帯火山岩のin situホウ素同位体比から探るスラブ成分の定量化

研究課題名(英文)In situ boron isotopic analysis of subduction-related volcanic rocks and quantitative evaluation of subduction component

研究代表者

新城 竜一 (SHINJO, Ryuichi)

琉球大学・理学部・教授

研究者番号：30244289

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：岩石・鉱物や流体中のホウ素同位体比の高精度分析のため、ホウ素を簡便・効率的に分離する技術開発を行った。密閉容器を用いたマイクロ昇華法、特殊樹脂を用いたミニカラム法を開発した。さらにレーザーとICP質量分析計からなる分析システムで、固体試料のホウ素同位体比を分離なしで直接分析する技術開発も行った。標準物質を用いて分析精度を評価し、方法の正確性を確認した。応用研究では、1) サンゴ骨格のホウ素同位体比の変動から海洋酸性化を示す証拠を得た。2) 海底熱水鉱床域の堆積物中の間隙水のホウ素同位体比から、熱水の循環様式を明らかにした。3) トルマリンのレーザー分析により生成時の流体の起源を解析できた。

研究成果の概要(英文)：Effective boron separation methods (micro-sublimation and mini-column methods) from geological materials are developed. In addition, laser ablation-multiple-collector ICP mass spectrometer (LA-MC-ICP-MS) method is developed for in situ analyses of boron isotope. Repeated analyses of geological standard reference materials yielded high precision and accurate results. Annual-scale boron isotopic analyses for coral skeleton from Guam Island provide an evidence for ocean acidification in tropic Pacific seawater. Boron isotopic profile analyses for interstitial water in sediments at active hydrothermal area in Okinawa Trough demonstrate that boron isotope is an effective tracer for investigation of sub-bottom circulation pattern of hydrothermal fluids. Boron isotopic analyses by LA-MC-ICP-MS on tourmalines from Yamaguchi Prefecture indicate that fluids related to the formation of tourmaline were strongly linked to host granitic magma.

研究分野：岩石学、地球化学

キーワード：火山岩 トルマリン 海底熱水鉱床 ホウ素 同位体 沈み込み帯 レーザーアブレーション ICP質量分析計

1. 研究開始当初の背景

(1) ホウ素同位体比の有用性と分析上の課題

ホウ素 (B) は、地殻物質のマントルへのリサイクルや、マントル由来のマグマと地殻物質との反応を探るための「地球化学的トレーサー」として有効であることが知られている。ホウ素には ^{10}B と ^{11}B の2つの同位体が存在する。ホウ素の同位体分別は低温・低圧の条件下で著しく、地表付近のリザーバーではおよそ 90% におよぶ同位体比の変化が認められている。地殻や海水などはホウ素に富んでいるが、マントルにはほとんど含まれない (図1の DMM)。マントルの部分融解では、ホウ素はマグマ中に濃集しやすいインコンパティブル元素としてふるまう。沈み込み帯では、堆積物や変質した海洋地殻から構成されるプレートが沈み込んでおり、沈み込みに伴ってこれらの物質から放出された流体にホウ素は溶け込みやすい性質がある。この流体を主とする「スラブ成分」がマントルウェッジに付加されるため、沈み込み帯 (島弧) マグマのホウ素同位体比にそれが反映される (図1)。すなわち、沈み込み帯の火山岩のホウ素同位体比から、マグマ生成に関与した沈み込み成分 (堆積物や変質した海洋地殻など) を定量的に評価できる可能性がある。

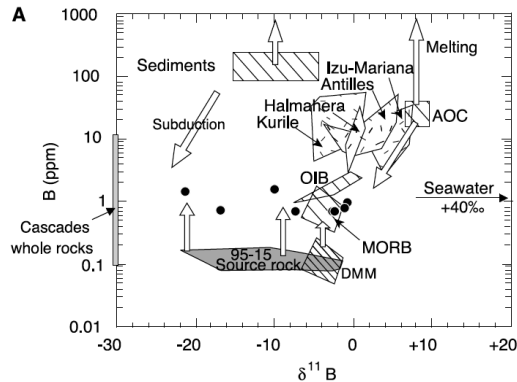


図1 いくつかの島弧玄武岩と Mt. Shasta のメルトインクルージョン (●), および代表的な地球物質の B 濃度と B 同位体比。スラブ成分 (堆積物, 変質海洋地殻 AOC) の沈み込みに伴う濃度と B 同位体比の変化も示されている。Rose et al. (2001) より。

しかし火山岩のホウ素同位体比の分析は、元素分離の前処理段階で汚染を受けやすく、分離実験中にも同位体分別が生じやすいなどの問題があり、困難を極める分析である。そこで前処理のステップが少なく、汚染の影響を最小にし、短時間で分離できる効率的な方法の確立が課題となっている。

(2) レーザーを用いた直接分析の有効性

マントル内の組成不均質性を解明するためには、できるだけ未分化な岩石を対象にする必要がある。しかし、沈み込み帯に限らず、

地球上の火山岩は結晶分化作用、マグマ混合、地殻物質の混染などの地殻内でのプロセスによって、マグマがマントル内で発生したときの化学組成を保持していないことが多い。すなわち火山岩の全岩での同位体比や微量元素濃度は、地殻浅所での様々なプロセスの影響が加わったものであり、マグマ生成時のマントルの情報を反映していない可能性がある。

そこで、マントルの情報を得るため、未分化な玄武岩のカンラン石や単斜輝石などの斑晶、およびそれらの斑晶に含まれているメルト・インクルージョンに着目し、レーザーアブレーション (LA) 装置と多重検出器型 ICP 質量分析計 (MC-ICP-MS) を組み合わせたシステム (LA-MC-ICP-MS) を用いて、固体試料表面の微小領域の元素分析を行う研究が注目されている。マグマ分化初期の情報をもつ可能性が高い部分を直接分析できるメリットがあり、ホウ素分離の前処理作業も必要ないため、この分析法の開発が注目されている。

2. 研究の目的

上述の背景を踏まえて、本研究では以下の項目を目的とした。

(1) ホウ素同位体比の高精度分析のためのホウ素分離技術の開発

(2) LA-MC-ICP-MS 法を用いた、固体試料のホウ素同位体比を分離なしで直接 (in situ) 分析する方法の開発。この方法を沈み込み帯の火山岩に適用し、マグマ生成に関わる「スラブ成分」の寄与を定量的に見積もること。

(3) 開発した方法を、火山岩以外でホウ素同位体比が有効な研究テーマに応用してみる。

3. 研究の方法

(1) ホウ素が酸性の雰囲気中で揮発しやすい性質を利用した、密閉式の小型テフロン・バイアルを用いた「マイクロ昇華法」(Wang et al., 2010)、およびホウ素に対して特殊性を有するイオン交換樹脂を詰めた「ミニカラム法」を検討した。

使用装置：高精度で温度制御できる腐食防止型ホットプレート、効果的に昇華させるためのヒートブロック、5mL Savillex 製蓋つき円錐形テフロン・バイアル、ミニカラム、イオン交換樹脂アンバーライト IRA-473、送液速度が調整可能な inert ポンプ、MC-ICP-MS (サーモ製 Neptune plus)

(2) 使用したレーザーはフェムト秒レーザー装置 (ESI 製) を MC-ICP-MS と細いチューブでつなぎ、アブレーションされた試料のエアロゾルをヘリウム・ガスと一緒に MC-ICP-MS の資料導入部 (トーチ) へ導いた。

データ処理はレーザー専用開発された Iolite プログラムをオフラインで使用した。

(3) 上記の分析法を応用したサンプルは、古環境解析のためのサンゴ骨格、背弧海盆マグマ活動に関連した海底熱水鉱床の熱水と堆積物中の間隙水、花崗岩マグマに伴って形成されたトルマリンである。

4. 研究成果

(1) ホウ素同位体比の高精度分析のためのホウ素分離技術の開発

マイクロ昇華法(図2)

サンゴおよび海水の標準物質を用いて、マイクロ昇華法を検討し、再現性と正確度が高い最適な分離条件の決定を行った。100度で12時間程度の加熱を行えば、100%に近い回収率が得られ、測定した同位体比も推奨値に近い値となることを確認した。本方法は炭酸塩サンプルと海水サンプルに適用するのに非常に有効である。

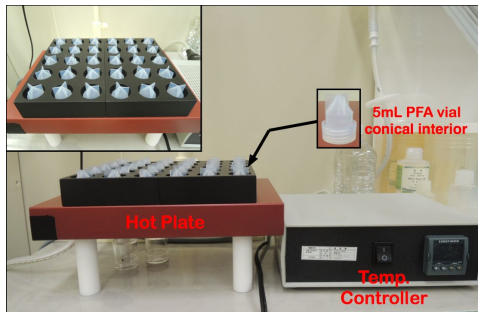


図2 本研究で作製したマイクロ昇華システム。

ミニカラム法(図3)

上記のマイクロ昇華法を火成岩からのホウ素の分離に適応し、いろいろな条件を検討したが、満足できる結果が得られなかった。

そこで、火成岩については従来のイオン交換法を改良することを検討した。本研究では、酸分解後にフッ酸の蒸発乾固をせずに、分解液から直接ホウ素を分離する方法を新たに開発した。この方法によって火成岩標準岩石から分離したホウ素の回収率は85%以上で、その同位体比も推奨値と一致する結果が得られた。

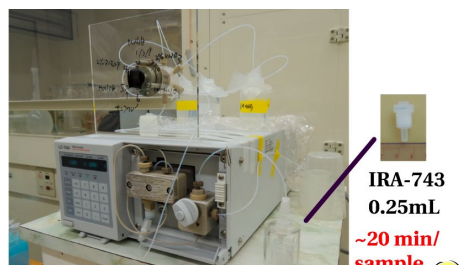


図3 本研究で作製したミニカラムシステム。

(2) LA-MC-ICP-MS 法を用いた、固体試料のホウ素同位体比を分離なしで直接(in situ)

分析する方法の開発

標準ガラス試料および標準岩石の粉末加圧ペレットを用いて、ホウ素を試料から分離せずに、レーザーアブレーションにより直接分析する技術開発を行った。分析に粉末加圧ペレットを用いた方法は、これまでに報告されておらず、固体試料を分析する上で、非常に簡便で画期的な方法が開発できた。標準ガラス物質を用いて分析条件の最適化を図り、数種の標準岩石試料(ガラスやペレット)の繰り返し分析を行い、精度や確度の評価を行った。結果として、ホウ素濃度が10ppm以上の火山岩などのケイ酸塩岩石については、十分な精度のデータを得ることに成功した(図4)。

一方、炭酸塩試料(JCp-1, Jct-1)は、系統的に-2%程度低めに出ており今後の検討・改良が必要である。

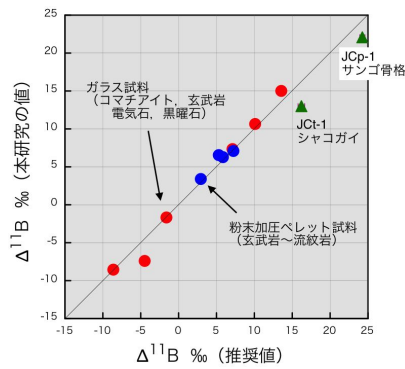


図4 LA-MC-ICP-MS 法による本研究の分析値と推奨値との比較。炭酸塩(JCp-1, Jct-1)を除き、ケイ酸塩岩石は推奨値と良い一致を示した。

沈み込み帯の岩石に関して、玄武岩や単斜輝石ではホウ素濃度は<10ppm であることが多いため、現在の LA-MC-ICP-MS を用いた方法では精度的に「スラブ成分」を議論できるデータが得られていない。現在は定性的なデータとなっており、今後の改良が必要である。

(3) 開発したホウ素同位体分析法を適用した研究

サンゴ骨格への応用(図5)

「マイクロ昇華法」をサンゴ骨格サンプルに応用した。グアム沖で採取されたサンゴ骨格について1940年から1999年までの1年毎のホウ素同位体比を測定し、60年間でグアム島周辺の海水のpHが0.05下がったことを北太平洋赤道域では初めて明らかにした。海洋酸性化についての重要なデータを提供できた。

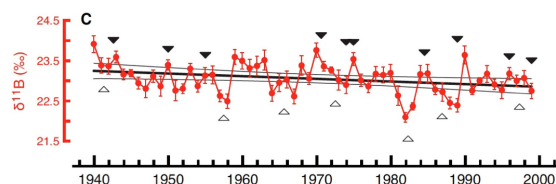


図5 グアム沖サンゴ骨格のホウ素同位体比の変動。

海底熱水鉱床の間隙水 (図 6)

「マイクロ昇華法」を適用して、沖縄トラフの拡大軸で見ついている海底熱水鉱床に関わる、マグマ起源のホウ素の挙動を調べるため、「ちきゅう」を用いた掘削調査航海で得られた試料に対して、堆積物中の間隙水のホウ素同位体比を測定した。間隙水のホウ素同位体比は、鉱床域の周縁部 (C9021B) では海底面下の深度が増すに従い、海水よりも¹¹Bデルタ値が徐々に大きくなる。一方、熱水域近傍では熱水の流入により¹¹Bデルタ値が急激に低くなることを明らかにした。ホウ素同位体比が熱水循環を探るための有効なトレーサーとなることが判明した。熱水の成分にはマグマ由来のホウ素が含まれている。そのホウ素の定量的な見積もりを行うため、火山岩や海底堆積物のホウ素同位体比を測定中である。

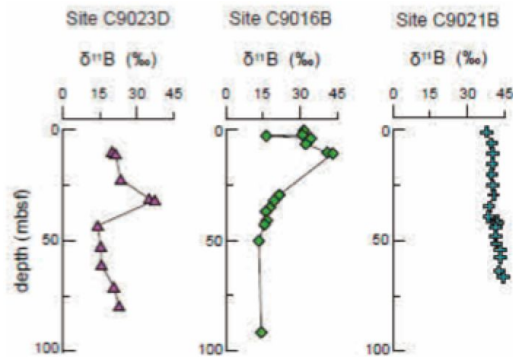


図 6 堆積物間隙水のホウ素同位体鉛直分布。左 2 つが熱水鉱床近傍、右が熱水なしの地点。

トルマリンのホウ素直接分析

マグマ活動に関連して、高精度のデータ取得が比較的容易に期待できるトルマリン (電気石) をターゲットとして、ホウ素同位体比の LA-MC-ICP-MS 分析法の開発を行った。トルマリンにはホウ素が%オーダーで含まれており、数 ppm レベルでしかホウ素を含まない輝石よりも高いイオン強度を得ることができ、精度の高いデータが得られると期待される。マトリックス効果の影響を補正するため、マトリックス・マッチング法を採用した。ホウ素同位体比が決定されているトルマリン標準試料をスタンダードとして、未知試料のトルマリンを測定する場合、データの繰り返し再現性や正確度を評価するために別のトルマリンが必要である。適切なトルマリンが市販されていないため、研究室内標準試料として使用するためのトルマリンを準備し、複数の分析法を使って値付けと均質性の評価を行った。湿式分析と LA 分析によるホウ素同位体比は一致しており、0.2 パーミルの範囲で均質であることも確かめられ、モニター試料として使用できることを確認した。この分析法を天然のトルマリンへ応用し、山口

県彦島地域と室津地域の電気石のホウ素同位体比を測定した。同地域の花崗岩と類似した同位体比を示すトルマリン形成に関わった流体が花崗岩マグマ起源であることを示唆している。

< 引用文献 >

- Rose et al., Melt Production Beneath Mt. Shasta from Boron Data in Primitive Melt Inclusions, *Science*, 293, 2001, 281-283
Wang et al., Direct separation of boron from Na- and Ca-rich matrices by sublimation for stable isotope measurement by MC-ICP-MS. *Talanta* 82, 2010, 1378-1384

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

Hirai, Y.ほか 5 名 (6 番目) Breakdown of residual zircon in the Izu arc subducting slab during backarc rifting, *Geology*, 査読有、46 巻、2018、371-374

DOI: 10.1130/G39856.1

石橋純一郎ほか 5 名 (6 番目) 地質調査で採取された堆積物試料中の間隙水の地球化学的解析、木川 栄一 (編) 『次世代海洋資源調査技術』 (海のジバング計画) 海底熱水鉱床の調査技術プロトコル、査読無、2017、52、ISBN 978-4-901833-32-5.

Shu, Y.ほか 6 名 (4 番目) Tracing subducted sediment inputs to the Ryukyu arc-Okinawa Trough system: Evidence from thallium isotopes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 査読有、217 巻、2017、462-491

DOI:10.1016/j.gca.2017.08.035

Feyissa, D.H.ほか 4 名 (4 番目) Petrologic and geochemical characterization of rift-related magmatism at the northernmost Main Ethiopian Rift: Implications for plume-lithosphere interaction and the evolution of rift mantle sources, *Lithos*, 査読有、282-283 巻、2017、240-261

DOI:10.1016/j.lithos.2017.03.011

Toki, T.ほか 16 名 (4 番目) Geochemical characteristics of hydrothermal fluids at Hatoma Knoll in the southern Okinawa Trough, *Geochemical Journal*, 査読有、50 巻、2016、493-525

DOI:10.2343/geochemj.2.0449

Kusano, Y.ほか 6 名 (3 番目) Contribution of slab-derived fluid and sedimentary melt in the incipient arc magma with development of the paleo-arc related to the Oman Ophiolite, *Chemical Geology*, 査読有、449 巻、2016、206-225

DOI:10.1016/j.chemgeo.2016.12.012

Hüpers, A.ほか 7名(6番目) Fluid flow and water-rock interaction across the active Nankai Trough subduction zone forearc revealed by boron isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 査読有、193巻、2016、100-118
DOI:10.1016/j.gca.2016.08.014
新城竜一、琉球弧の地質とその成り立ち、*ペドロジスト*(日本ペドロロジー学会誌)、査読有、60巻、2016、47-54
DOI: 10.18920/pedologist.60.1_47
Toki, T.ほか 4名(5番目) : Development of a new method of extraction of interstitial water from low-porosity consolidated sediments recovered during super-Deep Drilling Projects. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 査読有、40巻、2016、291-300
DOI: 10.1111/j.1751-908X.2015.00366.x.
Tanaka, K.ほか 9名(6番目) Response of *Acropora digitifera* to ocean acidification: constraints from $\delta^{11}\text{B}$, Sr, Mg and Ba compositions of aragonitic skeletons cultured under variable seawater pH. *Coral Reef*, 査読有、34巻、2015、1139-1149
DOI:10.1007/s00338-015-1319-6
Shinjo, R.ほか 4名、Sr-Nd-Pb-Hf isotopic constraints on the diversity of magma sources beneath the Aden Ridge (central Gulf of Aden) and plume-ridge interaction, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 査読有、110巻、2015、97-110
DOI:10.2465/jmps.141211
新城竜一、琉球弧の地質と岩石：沖縄島を例として、*土木学会論文集 A2(応用力学)*、査読有、70巻、2014、No. 2、P. I_3-I_11
DOI: 10.2208/jscejam.70.I_3
Shinjo, R.ほか 4名、Ocean acidification trend in the tropical North Pacific since the mid-20th century reconstructed from a coral archive, *Marine Geology*, 査読有、342巻、2013、58-64
DOI:10.1016/j.margeo.2013.06.002

[学会発表](計11件)

新城竜一、ホウ素同位体比を用いた地球科学的研究の事例紹介(招待講演)、プラズマ分光分析研究会第102回講演会、2018年3月23日、琉球大学(沖縄県・西原町)
石橋純一郎、海洋資源の成因に関する科学的研究 鉱床モデルの構築に向けた熱水化学反応の解明、戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)次世代海洋資源調査技術シンポジウム、2017年12月18日、東京・大崎ブライトコアホール(東京都・品川区)

土岐知弘、伊是名海穴の鉱床周辺の熱水性成分の分布、2017年度日本地球化学会年会、2017年9月13-15日、東京工業大学(東京都・目黒区)
土岐知弘、ちきゅう掘削試料の間隙水のホウ素同位体比、伊平屋(伊平屋北海丘・伊平屋小海嶺)成因研究 CK16-01 討論会、2017年2月28日、JAMSTEC SIP連絡室(日比谷セントラルビル)(東京都・港区)
金城和希、トルマリンのホウ素同位体組成：レビューを中心に、平成28年度沖縄地学会講演会、2016年12月17日、琉球大学(沖縄県・西原町)
宇野芳江、ホウ素同位体から探る海底熱水系、平成28年度沖縄地学会講演会、2016年12月17日、琉球大学(沖縄県・西原町)
新城竜一、琉球弧の地質とその成り立ち(招待講演)日本ペドロロジー学会2016年度大会・第55回公開シンポジウム、2016年3月4日、琉球大学(沖縄県・西原町)
新城竜一、琉球弧の地質と岩石、そしてマグマ(招待講演)土木学会応用力学委員会第17回応用力学シンポジウム、2014年5月11日、琉球大学(沖縄県・西原町)
新城竜一、サンゴのホウ素同位体組成から復元された20世紀半ば以降の北西太平洋熱帯域のpH変動。日本地球惑星科学連合2014年大会、2014年5月1日、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市)
土岐知弘、ホウ素同位体比を用いた沖縄トラフ海底熱水中のホウ素の起源の解明、日本地球惑星科学連合2014年大会、2014年5月2日、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市)
新城竜一、MC-ICP-MSによる火山岩のホウ素同位体分析のための簡便なホウ素分離方法の開発。日本地球惑星科学連合2014年大会、2014年5月2日、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

新城 竜一 (SHINJO, Ryuichi)
琉球大学・理学部・教授
研究者番号：30244289

(2)研究協力者

浅海 竜司 (ASAMI, Ryuji)
土岐 知弘 (TOKI, Tomohiro)
石橋 純一郎 (ISHIBASHI, Jun-ichiro)
宇野 芳江 (UNO, Yoshie)
金城 和希 (KINJO, Kazuki)
安田 慶介 (YASUDA, Keisuke)
宇座 大貴 (UZA, Hiroataka)