

機関番号：13801
 研究種目：若手研究 (A)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20684022
 研究課題名 (和文) 安定同位体から見た原生代末期 Gondwana 超大陸形成に関わる流体の地球規模的動態
 研究課題名 (英文) A stable isotope perspective on the global fluid dynamics related to Neoproterozoic Gondwana formation
 研究代表者
 M Satish-Kumar (エム サティッシュクマール)
 静岡大学・理学部・准教授
 研究者番号：50313929

研究成果の概要 (和文)：本研究では、地球規模で起きた大陸の移動にともなう広域かつ活動的なテクトニクスによる炭素-酸素-硫黄安定同位体の研究から、それらの循環過程を明らかにした。さらに原生代末期 Gondwana 大陸の衝突時の試料から炭素、酸素、ストロンチウム同位体およびフェムト秒レーザーによる硫黄同位体測定や SIMS による同位体分析により大陸成長過程に地殻内における流体ダイナミクスを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)： Supercontinent formation and global tectonic events have a great impact on the Earth's environment. In this study I could understand the dynamics of carbon-oxygen-sulfur cycle during the formation of Gondwana supercontinent, based on stable isotope studies using conventional, femtosecond laser ablation as well as SIMS techniques.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	13,700,000	4,110,000	17,810,000
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	18,500,000	5,550,000	24,050,000

研究代表者の専門分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地質学

キーワード：Gondwana 超大陸, テクトニクス, フェムト秒レーザー, 変成岩, 安定同位体, 炭素同位体, 硫化物, 質量分析計

1. 研究開始当初の背景

原生代-カンブリア紀境界 (PC-C 境界) の特徴は、1) 大陸同士の衝突により形成された長さ数千キロメートルにもわたる造山帯、地球規模かつ活動的なテクトニクス、2) 大陸配列の急速な変化と海洋の閉鎖・拡大、3) 大気・浅海・深海における酸素濃度の増加とそれに由来する当時の堆積物と海洋に含まれる炭素や硫黄の安定同位体比の独特な変動、である。さらに、この時期は「スノーボールアース (全球凍結)」ともよばれる地球

の歴史上最も過酷な氷河期の直後でもある。偶然にも、Gondwana 超大陸の最終的な結合が起きたのもこの時期である。地球大気の酸素濃度の増加は地球上の生命の繁栄にとって最も重要な要素であり、この大気酸素濃度は、25 億年前の始生代-原生代境界と PC-C 境界) 付近に起きた 2 度のイベントによって急激に増加した。しかし、この太古の酸素の起源を直接的に追跡することは現在不可能である。ただ、硫黄同位体は酸化に対して非常に鋭敏に反応することが知られており、そのことにヒントを得た申請者は、この大気酸

素濃度の増加は、地殻岩に含まれる硫黄同位体構成物の研究により明らかにできるのではないかと着想した。四つの硫黄同位体 (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S & ^{36}S) は、堆積物中の硫化物とマントル起源の酸化流体として分配される。そこで本研究の目的は、硫黄の化学形態とその同位体が保存されているゴンドワナ超大陸形成期の地殻岩石について、同位体地球化学的検討に基づき、地球の歴史上最も劇的かつ重要な時期における地球内部と大気との間での炭素-酸素-水素-硫黄元素(C-O-H-S)の循環過程と収支を定量化することを目指す。また、この時期を特徴づける超広域で活動的なテクトニクスがこの循環にどのように関わっているのかを検討する。さらに本研究では、レーザー切除法を新たに導入することにより、ミクロンオーダーでの鉱物中の同位体分析を行い、従来ほとんどなされていない硫黄同位体の地球化学的な応用面も追究する。

2. 研究の目的

約6~5億年前の原生代-カンブリア紀境界(PC-C境界)を含む新原生代末期からカンブリア紀中期は、地球の歴史上非常に重要な時期である。生命の爆発的な出現と多様化をもたらした「カンブリア爆発」などでも知られるように、地球規模の生物学上、気候学上、地質学上の主要な変化はこの時期に起きている。カンブリア爆発や全球凍結を解明する上で二酸化炭素・二酸化硫黄・メタン・硫化水素などの温室効果ガスが鍵になる。本研究では、地球規模で起きた大陸の移動にもなう広域かつ活動的なテクトニクスが、それら温室効果ガスに含まれる炭素-酸素-水素-硫黄元素を、どのようにどれくらい地殻から地球大気へと移動させたのか、その現象について安定同位体の地球化学的検討から定量的に明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

申請者は、6~5億年前のゴンドワナ超大陸形成期における重要な地点での広域な野外地質調査とサンプリングをこれまでの研究で既に行っている。この試料については岩石学的・地球化学的な基礎データが揃っている。さらに、南アフリカ、マダガスカル、インド、スリランカ、南極大陸から採取した炭酸塩岩およびグラファイトの炭素と酸素の同位体データについてもこれまでの研究で検討してきた。また、今回扱う変成堆積岩にはすべての岩石のタイプにおいてパイライト-磁硫鉄鉱-黄銅鉱を含んでいることが分かっている。今回は、この優れた基礎的データセットを持つ試料について硫黄同位体の検討を行った。

試料準備：既に野外で採取した試料を厳選し、一部薄片の作成を行う。1mm以上の粗粒な硫化物を含む試料について研磨し、顕微鏡下で鉱物同定とEPMA分析を行った。

ガス質量分析：レーザー・アブレーション法により処理する六フッ化硫黄を静岡大学の質量分析計によって測定した。

レーザー・アブレーション・システム：本研究計画ではフェムト秒レーザー・アブレーション装置を、静岡大学理学部現有の質量分析計(MAT251)に取り付け炭素同位体分析と並行して硫黄同位体分析を行った。フェムト秒レーザーの特徴は、1) どのような地質学的試料でも切除できること、2) 手で試料のターゲットサイズをミクロンメートルスケールまで絞ることができること、3) エネルギー密度をターゲットサイズとは別に制御できること、4) 一度の分析で行える稼働範囲が広いことである。この特徴により、フェムト秒レーザーは、珪酸塩、硫化物、硫化物を瞬時に蒸発分離し、同位体分別を回避できる。これを導入することにより、本研究に必要な硫化物の粒子内部における同位体の不均質性の詳細を明らかにすることが可能となる。硫黄同位体分析に関しては、従来の方法である二酸化硫黄ではなく、六フッ化硫黄(SF_6)を用いた。この方法は、1) フッ素の同位体が1種類しかないため、 SF_6 における同位体のバリエーションが硫黄の同位体を直接的に反映すること(従来の二酸化硫黄法では、酸素の複数の同位体の存在のためこれができない)、2) 質量分析計が汚染されにくく、異常な分析結果は瞬時に判断でき、四つの硫黄同位体すべてが正確に測定できること、3) 液体窒素やペンタンなどと組み合わせ低温処理ができるので、不純物を取り除くことができ、従来にはない精度で硫黄同位体の測定を可能にする、という特徴を持つ。

二次イオン質量分析(SIMS)：同位体のバリエーションを持つものについては、二次イオン質量分析を行い、さらに細かいスケールの同位体について検討を行った。SIMSに関する設備・機器は北海道大学宇宙化学研究室所有のものを使用した。

4. 研究成果

(1) 本研究では、フェムト秒レーザー装置を導入し、据え付け・立ち上げ作業を行った。購入したフェムト秒レーザー装置の仕様は以下のとおりである。繰返し周波数：1kHz、パルス幅：<120fsec、パルスエネルギー：1mJ、発生源ビーム径：8mm、波長範囲：780~820nm。試料に対して数十ミクロン領域の

同位体分析を行うための光学系の設計・制作を以下のように進めた。

①エネルギーや繰返し周波数、また焦点からの距離を変化させて磨いた硫化物の薄片にレーザーを照射させる基礎的な実験を行った。その試料をSEMで観察したところ、数十ミクロンスケールの明瞭な円形をした“ablation pit”が観察され周囲に熱による変色等の影響は見られなかった。②硫黄同位体測定のため硫化物をフッ素と反応させ六フッ化硫黄を作る反応槽を作成した。六フッ化硫黄専用の新しい真空ラインを設計・完成させ反応槽と接続し真空チェックを行った。③初期状態のMAT-251では、SF₆の各安定同位体の4つのピーク(質量数127, 128, 129, 131)が、4つのコレクターごとに同時に入射できないため、コレクターを薄くした。④改良したコレクターを用いて六フッ化硫黄標準ガスを質量分析計MAT-251に導入し、129/127をモニタリングした。この実験で精度・確度ともに良い結果を得ることができた。したがって硫黄同位体比³⁴S/³²Sが分析可能になった。⑤IAEAが配布している硫黄同位体の国際標準物質(Ag₂S)からSF₆を生成し、同位体分析を行った。⑥特殊に製作した反応層で、フッ素大気のもと硫化物単結晶にフェムト秒レーザーを照射し、SF₆が生成することを確認した。

(2) 南インドのグラニュライト相から採集した泥質ミグマタイトのサンプルについて、SIMSによるグラファイトの炭素同位体分析を行った。その結果、マイクロメートルスケール(Fig. 1)での同位体累帯構造が明らかになった。これにより、地殻内における部分熔融による炭素循環が示唆された(Fig. 2)。

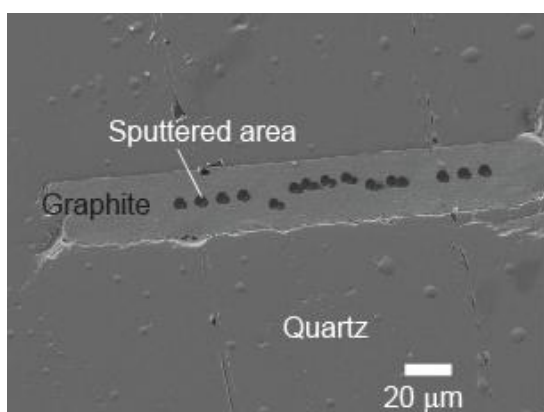


Fig. 1 Scanning electron microscope photograph of SIMS analyzed spots of a single crystal of graphite.

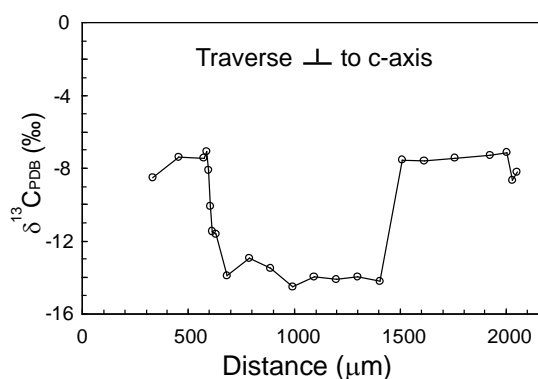


Fig. 2 Carbon isotope heterogeneity observed in a single crystal of graphite from a migmatite sample from southern India. The isotope heterogeneity has resulted from the sector zoning in graphite crystallized from a melt.

(3) 東 Gondwana 大陸と西 Gondwana 大陸の衝突時に形成された大理石のサンプルについて炭素、酸素およびストロンチウム同位体の結果から、大理石の堆積年代が明らかになった。さらに、地殻内における流体ダイナミクスについても理解が深まった(Fig. 3)。

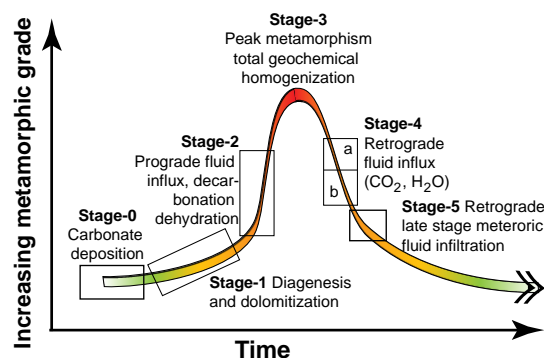


Fig. 3 Crustal fluid dynamics model based on strontium and oxygen isotopes in marbles from the Lützow Holm Complex, East Antarctica.

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 14 件)

- ① Satish-Kumar, M., Yurimoto, H., Itoh, S. & Cesare B. (2011) Carbon isotope anatomy of a single graphite crystal in a metapelitic migmatite revealed by high-spatial resolution SIMS analysis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, (印刷中) 査読有り
- ② Satish-Kumar, M., Jaszczak, J.A., Hamamatsu, T. & Wada, H. (2011) Relationship between structure, morphology and carbon isotopic composition of graphite

- in marbles: Implications for calcite-graphite carbon isotope thermometry. *American Mineralogist*, 96, 470-485. 査読有り
- ③ Satish-Kumar, M., Hermann, J., Miyamoto, T. & Y. Osanai (2010) Fingerprinting a multistage metamorphic fluid-rock history: Evidence from grain scale Sr, O and C isotopic and trace element variations in high-grade marbles from East Antarctica. *Lithos*, 114, 217-228. 査読有り
- ④ Mizuochi, H., Satish-Kumar, M., Motoyoshi, Y. & Michibayashi, K. (2010) Exsolution of dolomite and application of calcite-dolomite solvus geothermometry in high-grade marbles: An example from Skallevikshalsen, East Antarctica. *Journal of Metamorphic Geology*, 28, 509-526. 査読有り
- ⑤ Kato, M., Mitsui, H., Kobayashi, T., Hiroi, Y., Satish-Kumar, M., Dunkley, D.J. & Hokada, T. (2010) New finding of kyanite and andalusite in sillimanite-rich pelitic granulites from the Kerala Khondalite Belt, Southern India. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences**, 105, 328-333. 査読有り
- ⑥ Nakano, N., Osanai, Y., Jargalan, S., Boldbaatar, C., Satish-Kumar, M., Owada, M. & Yoshimoto, A. (2010) Metamorphic rocks from the Mongol-Altai: A first report of Japan-Mongolia Joint Geological Research (2009-2013) *Journal of Geological Society of Japan*, 116, XI-XII. 査読有り
- ⑦ Satish-Kumar, M., Matsuda, J., Yamazaki, R., Takano, A., & Wada, H. (2010) A new SF6 inlet system with a modified faraday collector alignment of Finnigan MAT-251 mass spectrometer for sulfur isotope measurement. *Geoscience reports of Shizuoka University*, 37, 41-49. 査読なし
- ⑧ Rajesh, V.J., Arai, S. & Satish-Kumar, M. (2009) Origin of graphite in glimmerite and spinellite in Achankovil Shear Zone, southern India. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 104, 407-412. 査読有り
- ⑨ Baiju, K.R., Nambiar, C.G., Jadhav, G.N., Kagi, H. & Satish-Kumar, M. (2009) Low-density CO₂-rich fluid inclusions from charnockites of southwestern Madurai Granulite Block, southern India; implications on graphite mineralization. *Journal of Asian Earth Sciences*, 36, 332-340. 査読有り
- ⑩ Satish-Kumar, M., Hokada, T., Kawakami, T. & Dunkley, D.J. (2008) Geosciences Research in East Antarctica: Present status and future perspectives. *Geological Society of London, Special Publications*, 308, 1-21. 査読有り
- ⑪ Satish-Kumar, M., Miyamoto, T., Hermann, J., Kagami, H., Osanai, Y. & Motoyoshi, Y. (2008) Pre-metamorphic carbon, oxygen and strontium isotope signature of high-grade marbles from the Lützow Holm Complex, East Antarctica: Apparent age constraints of carbonate deposition. *Geological Society of London, Special Publications*, 308, 147-164. 査読有り
- ⑫ Miyamoto, T., Satish-Kumar, M., Dunkley, D.J., Osanai, Y., Yoshimura, Y., Motoyoshi, Y. & Carson, C.J. (2008) Post-peak (<550 Ma) thermal history of Lützow-Holm Complex, East Antarctica based on Rb-Sr and Sm-Nd mineral chronology. *Geological Society of London, Special Publications*, 308, 165-182. 査読有り
- ⑬ Cesare B., Satish-Kumar, M., Cruciani, G., Shabeer, P. & Nodari, L. (2008) Mineral chemistry of Ti-rich biotite from pegmatite and metapelitic granulites of the Kerala Khondalite Belt (southeast India): Petrology and further insight into titanium substitutions. *American Mineralogist*, 93, 327-338. 査読有り
- ⑭ 和田秀樹・奥田啓太・長田雄祐・長尾裕之・阿久津翔吾・濱松哲也・Satish-Kumar, M.・新妻信明 (2008) 静岡大学 MAT-251 質量分析計による炭素・酸素安定同位体比の測定。静岡大学地球科学研究報告, 36, 29-43. 査読なし
- [学会発表] (計 48 件)
- ① Satish-Kumar, M., Miyamoto, T., Nakano, N., Dunkley, D., Hokada, T., Windley, B., Grantham, G., Hermann, J., Osanai, Y., Motoyoshi, Y., Kamei, A., Hiroi, Y., Shiraiishi, K. & Wada, H. Significance of metacarbonate rocks in understanding the supercontinental evolution. 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 2011 年 5 月 22 日~28 日, 幕張メッセ 国際会議場 (千葉市)
- ② Satish-Kumar, M., Tsuchiya, N., Kawakami, T., Ishikawa, M. & Grantham, G. Application of calcite-graphite carbon isotope thermometry in rehydrated high-grade metamorphic terrains: An example from Sør Rondane Mountains, East Antarctica. 第 30 回極域科学シンポジウム, 2010 年 12 月 2 日~3 日, 国立極地研究所 (東京都)
- ③ Satish-Kumar, M., Tsuchiya, N., Kawakami, T. & Ishikawa, M., Determination of peak

- metamorphic temperature condition using calcite-graphite carbon isotope thermometry in rehydrated high-grade metamorphic terrains. 日本鉱物科学会 2010 年年会, 2010 年 9 月 23 日～25 日, 島根大学(松江市).
- ④ Satish-Kumar, M., Osanai, Y., Suzuki, A., Nakano, N., Owada, M., Jargalan, S., Boldbaatar, C. & Yoshimoto, A., Petrologic significance of calc-silicate rocks in the Bulgan area, Altai Metamorphic Belt, Mongolia. 日本地質学会第 117 年学術大会, 2010 年 9 月 18 日～20 日, 富山大学(富山市).
- ⑤ Satish-Kumar, M., Hiroi, Y., & Motoyoshi, Y., Fluid enhanced element mobility along lithological contacts: An example from Skallevikshalsen, Lutzow Holm Bay, East Antarctica. 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 2010 年 5 月 16 日～21 日, 幕張メッセ 国際会議場(千葉市).
- ⑥ Satish-Kumar, M., Miyamoto, T., Hermann, J., Windley, B., Grantham, G., Dunkley, D., Osanai, Y., Motoyoshi, Y., Hiroi, Y., Shiraishi, K. & Wada, H., Chemostratigraphy of marbles from East Gondwana: Constraints on the whereabouts of the Mozambique Ocean. 第 29 回極域科学シンポジウム, 2009 年 10 月 8 日～9 日, 国立極地研究所 (東京都).
- ⑦ Satish-Kumar, M., Hermann, J., Miyamoto, T., Osanai, Y. & Motoyoshi, Y., Fingerprinting multistage fluid-rock history during metamorphism: Evidence from grain scale Sr, O and C isotopic and trace element variations in high-grade marbles from East Antarctica. 日本鉱物科学会 2009 年年会, 2009 年 9 月 8 日～10 日, 北海道大学(札幌市).
- ⑧ Satish-Kumar, M., Miyamoto, T., Hermann, J., Windley, B., Grantham, G., Dunkley, D., Motoyoshi, Y., Osanai, Y., Hiroi, Y., Shiraishi, K. & Wada, H., Chemostratigraphy of metacarbonates deposited in the “Mozambique Ocean” between East Gondwana and West Gondwana. 日本地質学会第 116 年学術大会, 2009 年 9 月 4 日～6 日, 岡山理科大学(岡山市)
- ⑨ Satish-Kumar, M., Hamamatsu, T., Wada, H. & Jaszczak, J. Morphological features and carbon isotopic composition of graphite in marbles from Naxos, Greece. 日本地質学会第 115 年学術大会, 2008 年 9 月 19 日～21 日, 秋田大学(秋田市)
- ⑩ Satish-Kumar, M., Miyamoto, T. Motoyoshi, Y., Hermann, J., Osanai Y. & Kagami, H. Apparent depositional ages of metacarbonates in the Mozambique Ocean between east and west Gondwana. The 33rd International Geological Congress, 6-14 August, 2008, Oslo, Norway.
- ⑪ Satish-Kumar, M., Motoyoshi, Y. & Dunkley, D.J., Metamorphic response of UHT calc-silicate rocks during Gondwana amalgamation, The 33rd International Geological Congress, 6-14 August, 2008, Oslo, Norway.
- ⑫ Satish-Kumar, M., Fingerprinting carbonic fluid movement in crust inferred from the morphology and carbon isotope geochemistry of graphite. 日本地球惑星科学連合 2008 年大会, 2008 年 5 月 25 日～29 日, 幕張メッセ 国際会議場(千葉市).
- 〔図書〕 (計 1 件)
- ① Satish-Kumar, M., Motoyoshi, Y., Osanai, Y., Hiroi, Y. & Shiraishi, K. (2008) “Geodynamic evolution of East Antarctica: a key to East-West Gondwana connection” Geological Society of London, Special Publications, 308, p.464.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

M Satish-Kumar (エム サティッシュクマール)

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：50313929