

令和元年6月7日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05578

研究課題名(和文)高精度火山噴火年代測定法の開発と応用

研究課題名(英文) Development of high precision chronological method for the determination of volcanic eruption

研究代表者

田中 亮吏 (Tanaka, Ryoji)

岡山大学・惑星物質研究所・教授

研究者番号：00379819

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：噴火に伴う元素分別を利用した火山噴火年代測定方法を確立するため、珪酸塩マグマの固-液-気相間における元素・同位体分別を解析する為の分析方法および ^{238}U - ^{230}Th 放射非平衡噴火年代測定方法の開発を行った。前者については、岩石試料からの高精度水素、酸素、窒素、炭素、強親鉄元素組成および同位体組成分析方法を確立した。後者については、第四紀玄武岩試料を用いて、水素同位体を用いたメルト-揮発性成分分別過程の解析から、噴火に伴いウラン-トリウムが分別することを明らかにし、更に火山岩の石基の酸分解により得られた鉱物フラクションを用いて、高精度火山噴火年代を求める事が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

火山噴火年代測定には、主にK-Ar法および ^{14}C 法が用いられてきた。しかしながらこれらの方法は、約5～30万年前の高精度年代測定には適していない。 ^{238}U - ^{230}Th 放射非平衡を用いた年代測定法は、原理的には30万年以内の高精度年代測定に適しているものの、噴火以前の様々なプロセスによる元素分別との判別を行う必要があり、実際には応用されていなかった。本研究で得られた手法を発展させることにより、様々な組成の火山岩の高精度噴火年代を求めることが可能となり、火山形成履歴の解析や長期的な火山噴火予知に関する重要な指標を得られることが期待される。

研究成果の概要(英文)：To apply the high-precision chronological method for the determination of volcanic eruption using the ^{238}U - ^{230}Th isochron method, it is necessary to make it clear that the ^{238}U - ^{230}Th disequilibria was triggered solely by the eruption process. The elemental fractionation in magma during or after the volcanic eruption can be caused by melt-fluid-gas fractionation and crystallization of matrix elements. To analyse these processes from the natural samples, the analytical method for the elemental and isotopic compositions of volatile (H, C, N, O) and highly siderophile elements were developed. By analysing the U-Th fractionation process by vapour exsolution and crystal fractionation during the solidifying the groundmass minerals, the eruption age of young volcanics could have been determined. This results infer that the ^{238}U - ^{230}Th isochron method can be applied for the determination of volcanic eruption younger than 300 ka

研究分野：地球惑星科学

キーワード：火山噴火 揮発性成分 ^{238}U - ^{230}Th 放射非平衡 軽元素安定同位体

1. 研究開始当初の背景

火山噴火過程を物質科学的に理解するためには、(1) マグマ起源物質の岩石学的・化学的特徴、(2) マグマ進化過程(メルト発生・上昇・結晶分化等)、(3) 噴火過程(噴火のトリガー・火道内での結晶化や脱ガス等)を解読し、さらにそれぞれの現象の時間スケールを決定することが重要である。特に複数回の噴火活動が記録されている火山において、将来起こりうる噴火の規模とタイミングを予測するためには、地球物理的観測に加え、マグマの岩石学・地球化学・年代学的情報を総合的に理解することが有効である。

火山の噴火年代測定には、主に K-Ar(^{40}Ar - ^{39}Ar)法および ^{14}C 法が用いられてきた。しかしながらこれらの方法は、約5万年～30万年前の高精度年代測定には適さず、さらに、比較的若い年代測定に有効な ^{14}C 法では、分析に必要とされる二次的な有機物試料を得なければならないという制限がある。日本の活火山の多くは、数10万年間の継続した火山活動が推定されているものの、その大半については、高精度噴火年代が得られていない。火山噴出物を用いて、約30万年前以前の噴火年代測定を行うためには、ウラン系列短寿命核種である ^{238}U - ^{230}Th 放射非平衡を用いた分析が原理的には有効である。この方法を用いるためには、噴火以前に結晶化した鉱物を取り除き、火山噴出物の基質に記録されている、噴火に伴う元素分別過程のみを抽出し、さらにそれらが広い U/Th 比を有するという条件が必要となる。しかしながら、基質を構成する鉱物の物理的分離は困難である上、特殊な岩石を除いて広い U/Th レンジを持つフラクションを得ることも困難であるため、 ^{238}U - ^{230}Th 非平衡を用いた噴火年代測定は一般的年代測定法として確立していない。また、噴火直前には、マグマからの揮発性成分の分別により、元素分別が起きる。ウランはトリウムに対して揮発性成分により分別されることから、これを用いた ^{238}U - ^{230}Th 非平衡が生じるはずである。しかしながら、U/Th 分別は、噴火以前のマグマプロセスによる結晶分化等でも生じるため、U/Th 分別が噴火直前に生じたことを判別するためには、マグマからの揮発性成分分離過程による元素分別する他の元素トレーサーを組み合わせた検討が必要である。

研究代表者は、酸処理を用いた化学分離法を用いて幅広い U/Th 比を得ることにより、 ^{238}U - ^{230}Th 放射非平衡火山噴火年代測定が可能かどうかの先行研究を行っている (Tanaka et al., 2015, *Chemical Geology*, 396, 255-264)。従来、アイソクロン法を用いる際に酸処理は行うべきでないとされてきた。これは、酸処理中に鉱物が分解溶解 (incongruent dissolution) し、特定の鉱物から U-Th が分別した場合、誤った年代値を得る可能性が生じる可能性があるからである。そこで、全岩スケールで $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$ 放射平衡に達した十分に古い、広範囲な玄武岩組成範囲を網羅する試料を用いて、酸分解によって、分解溶解が生じるかどうかの解析を行うための先行研究を行った。その結果、 ^{238}U から ^{230}Th の娘核種である ^{234}U および ^{230}U が生成する際に伴うアルファ反跳の程度が一定の閾値以下であれば、玄武岩質岩石試料を酸処理する過程において、U/Th 分解溶解分別の影響がないことが判断できることが分かった。しかしながら、実際にこの方法を用いた噴火年代測定は行われておらず、実現可能かどうかを検討する必要があった。さらに、U/Th 分別は、マグマからの揮発性成分分別時にも起きる可能性があり、これを用いた $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$ 放射非平衡を解析するために、メルト、気相、液相間の分別に伴う元素分別過程を解読し、噴火に伴う U/Th 分別と噴火活動以前のマグマプロセスに伴う元素分別の判別を行う必要があった。

2. 研究の目的

本研究課題では、約30万年前以前の高精度火山噴火年代を得るための新しい手法として、火山岩の基質の結晶分別および揮発性成分の分別に伴う ^{238}U - ^{230}Th 非平衡火山噴火年代測定するための、基礎的な分析方法の開発とその応用方法を確立することを目的とした。基質の結晶分別を用いた年代測定法については、実際に30万年前以内に噴火したと考えられる火山岩の基質の化学分離法を行うことによる ^{238}U - ^{230}Th 非平衡年代の確度を検討することとした。揮発性成分の分別に伴う元素分別の解析については、メルト - 結晶 - 液相 - 気相間の U/Th 分別過程を多角的情報から解析するため、特に揮発性の高い軽元素および親銅元素・親鉄元素化学組成・同位体組成分析方法の開発し、これを応用することとした。これらの元素・同位体トレーサーを用いることにより、噴火直前に起きる揮発性元素分別を、それ以前に起きた結晶分別過程やマグマ混合過程と判別することにより、噴火直前に生じた ^{238}U - ^{230}Th 放射非平衡を用いた年代測定法の信頼性を評価することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 30万年以内に噴火したと推定される玄武岩溶岩から採取した試料の基質部を物理的に分離し、塩酸を用いた化学処理を施した後に、酸溶解液および残渣の U、Th 定量・同位体分析を行う。これを複数の試料に適用する。酸処理による、分解溶解の効果が十分に小さい場合、酸溶解液および残渣間の ^{238}U - ^{230}Th 放射非平衡を用いた高精度噴火年代を求めることが可能であるはずである。なお、分

析には、「核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律第55条第1項」で規制される核燃料物質を取り扱うため、原子力規制委員会に核燃料物質使用設備として登録済みの表面電離型質量分析計およびマルチコレクター型誘導結合プラズマ質量分析計を用いる。当初の研究計画では、これを玄武岩質から流紋岩質まで様々な種類の火山岩に適応することにより、本年度測定法の一般化を図る予定であった。しかしながら、研究開始時には予想不可能であった事由(震災、詳細は後述)により、研究期間中にこれらの質量分析計の使用が不可能となった。そのため、研究計画の大幅な変更を余儀なくされ、玄武岩への適応のみを行うこととなった。

(2) 固-液-気相間の物質反応に伴う元素分別・同位体分別を解析に関する研究課題については、まず初めに、岩石・鉱物試料中の水素、炭素、窒素、強親鉄元素(レニウムおよび白金族元素)組成および水素、酸素、窒素、オスミウム同位体分析方法の開発を行った。水素・炭素(非炭酸塩)・窒素・酸素分析については、熱分解型元素分析計、燃焼型元素分析計、レーザーフッ化システムにより測定元素を抽出した後、濃度・同位体組成を安定同位体比用質量分析計を用いて測定するための分析方法の開発と応用を行った。白金族元素については、試料をスパイクと今後した後、逆王水で分解し、測定元素をイオン交換法で分離した後、高分解能誘導結合プラズマ質量分析計および表面電離型質量分析計を用いて分析を行う方法の開発を行った。

4. 研究成果

(1) ^{238}U - ^{230}Th 放射非平衡火山噴火年代測定: 第四紀溶岩流から採取した玄武岩試料から、詳細な岩石学的記載、化学・同位体組成をもとに、均質な同源マグマから、かんらん石、斜長石、スピネルの結晶分化および脱ガスのみによって組成変化を生じたと判断された岩石試料を選択した。これらの試料のうち、比較的完晶質な基質を有する試料と半晶質試料を選択し、物理的に分離した石基をさらに磁性分離した。これらの試料の、未処理および塩酸による化学処理を行ったフラクションから得られたデータについて、($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)は放射平衡を保っており、このことから、アルファ反跳による放射非平衡の影響は無視できるものと判断された。従って、これらの試料から得られた($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$)-($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)アイソクロン年代は噴火年代であると判断した。さらに、全岩試料の水素濃度・水素同位体比から揮発性成分の分別の程度を検討したところ、揮発性成分がより分別した試料について、U/Th比が低くなることが分かった。全岩試料の ^{238}U - ^{230}Th データは、上記で得られたアイソクロン上にプロットされることから、噴火直前の揮発性成分の分別によるU/Th分別により、 ^{238}U - ^{230}Th 放射非平衡年代測定が可能であることを示唆する結果を得られた。以上の結果から、本研究課題で提案した方法により、玄武岩試料を用いた火山噴火年代測定が可能であると結論づけられた。

(2) 軽元素揮発性元素分析法の開発と応用: 岩石中の水素濃度とD/Hを高精度で分析するための方法を開発した。試料を高真空下で加熱し吸着水を取り除いた後、ヘリウム雰囲気下で銀カプセルに密封し、さらに熱分解型元素分析計および質量分析計の分析条件を最適化することにより、分析下限100 nmolでD/H測定を可能とした。窒素および炭素濃度と同位体比については、熱分解型元素分析計の分解・反応条件を最適化した。これらの方法を用いて、標準試料、火成岩、隕石試料の分析を行った。酸素同位体分析については、すでに研究代表者が分析方法を開発しているが、これを多様な試料に適応するための技術的改良を行った。一例として、岩石試料をレーザーフッ化する際に、試料に微量に含まれる硫化物から形成されるフッ化物により、酸素同位体分析値の確度に影響を及ぼすことが指摘されていた。そこで、実際に珪酸塩鉱物標準試料に硫化物を混合させ酸素同位体を測定したところ、試料中の硫黄/酸素比が高くなると、硫黄-フッ素-酸素分子が形成されることにより、酸素同位体分析値に影響を及ぼすことが分かった。この結果は、岩石試料の酸素同位体比を測定する際に、前処理として硫化物を取り除く必要があることを示している。そこで、予察的に硫化物を多く含む試料として、エンスタタイトコンドライトを選択し、硫化物を取り除いた上でコンドリュールの酸素同位体比を測定したところ、従来知られていなかった系統的なトレンドを示すことが分かった。これは当初予期していなかったことであったが、本研究を系統的に行うことにより、還元的環境下における、ガス-固体反応過程を知るための重要な結果を得ることができた。

(3) 強親鉄性元素分析法の開発: 玄武岩質岩石中の強親鉄性元素(HSE)組成の高精度分析を行うためには、逆王水分解後にフッ化水素酸による分解が必要である。しかしながら、分解にフッ化水素酸を用いた場合、安定なフロロ錯体が形成され、特にZrおよびHfのフロロ錯体をHSEから化学分離することは困難であった。そこで、試料分解後、陽イオン交換樹脂を用いて、主要元素などをHSEフラクションから取り除いた後、Ln、Chelex100、50WX8イオン交換樹脂を用いることにより、HSEフラクションから、干渉元素を、干渉補正を行う必要のないレベルにまで

取り除く方法を開発した。この方法を用いて、国際的標準物質の HSE 濃度と $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ を測定し、分析方法の確度と精度を示した。

(4) 震災復旧：これは、当初予期していなかったことであるが、予定していた研究計画の大幅な修正をせざるを得なかった原因であったので、付記しておく。本研究課題初年度である平成 28 年の 10 月 21 日に、研究代表者が所属する研究施設から南西 4 km を震源とする鳥取県中部地震が発生し、当研究施設は甚大な被害を受けた。震災後は、施設内の安全確保、破損した実験室・実験機器の被害状況確認、被災機器の復旧作業に多くのエフォートを割かなければならない状態となった。特に本研究課題を遂行する上で不可欠である U、Th 定量分析、 ^{238}U - ^{230}Th 同位体測定を行うために必要な設備である、表面電離型質量分析計およびマルチコレクター型誘導結合プラズマ質量分析計への被害は甚大であったため、本研究課題を推進するためにも、研究計画を変更して、機器修理に多くのエフォートを費やすことが必要となった。しかしながら、最終的に修理による復旧は不可能と判断せざるを得なくなったため、現有機器の廃棄と更新を行うこととなった。廃棄にあたっては、原子力規制委員会から核燃料物質使用変更承認申請書の一部補正の承認を得る必要があるため、研究代表者は、原子力規制庁との複数回に渡る折衝を経て、機器廃棄方法案を含めた上記申請書を作成し、平成 29 年 10 月にその承認を得た。承認後速やかに機器廃棄作業を行い、平成 29 年度末にはこれらの機器の更新が行われた(他の研究予算使用)。本研究課題最終年度である平成 30 年度前半には、更新機器の基礎的な分析方法のセットアップを行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- (1) Belay, I. G., Tanaka, R., Kitagawa, H., Kobayashi, K., & Nakamura, E. (2019) Origin of ocean island basalts in the West African passive margin without mantle plume involvement, *Nature Communications*, accepted. 査読有.
- (2) Zhou, X., Tanaka, R., Yamanaka, M., Sakaguchi, C., & Nakamura, E. (2019) A method to suppress isobaric and polyatomic interferences for measurements of highly siderophile elements in desilicified geological samples, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 10.1111/ggr.12280. 査読有.
- (3) Ranaweera, L. V., Ota, T., Moriguti, T., Tanaka, R., & Nakamura, E. (2018) Circa 1 Ga sub-seafloor hydrothermal alteration imprinted on the Horoman peridotite massif, *Scientific Reports*, 8, art. 9887, 10.1038/s41598-018-28219-x. 査読有.
- (4) Tanaka, R. & Nakamura, E. (2017) Silicate-SiO reaction in a protoplanetary disc recorded by oxygen isotopes in chondrules. *Nature Astronomy*, 1, 0137, 1-7, 10.1038/s41550-017-0137. 査読有. (<http://ousar.lib.okayama-u.ac.jp/ja/search/item/56664>)

〔学会発表〕(計 3 件)

- (1) Belay, I. G., Tanaka, R., Kitagawa, H., Kobayashi, K., Nakamura, E. (2017) Characterization and the distribution of source materials for OIB at the West African passive margin, *Goldschmidt 2017*.
- (2) Tanaka, R. & Nakamura, E. (2017) Enstatite chondrite chondrules explain the oxygen isotope variation of building blocks of inner planetary embryos. 4th International Geoscience Symposium Precambrian World 2017.
- (3) Tanaka, R. & Nakamura, E. (2016) Gas-melt reaction in the reduced nebula environment revealed by oxygen isotope of EH chondrite. *Goldschmidt 2016*.

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：チョウ・シャオユウ

ローマ字氏名：Zhou, Xiaoyu

研究協力者氏名：ベライ・イヤス・ゲタチェウ

ローマ字氏名：Belay Iyasu Getachew

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、研究者個人に帰属されます。