

令和 2 年 5 月 28 日現在

機関番号：16301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05870・19K21051

研究課題名(和文)冥王代ジルコンのソースマグマの主成分元素組成：ジルコン晶出実験からの制約

研究課題名(英文) Investigation of zircon-magma interaction for explication of the Hadean magma

研究代表者

近藤 望 (Kondo, Nozomi)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・特定研究員

研究者番号：70824275

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、1)ジルコン中の濃度がマグマの酸化還元状態の指標となり得るとされているセリウム(Ce)の含水マグマ中での振舞いと、2)ジルコンの晶出がマグマの組成に依存するメカニズムについて、マグマの構造分析の手法からアプローチした。結果として、1)含水マグマ中におけるCeは酸化還元状態だけでなくマグマ構造中の水素との反応によっても価数変化を起こす可能性があり、ジルコン中のCeをマグマの酸化還元状態の指標として用いるには慎重な議論が必要であることが判った。また、2)ジルコン晶出のマグマ組成依存性は、マグマのネットワーク構造の重合度の変化が本質的なメカニズムとなっている可能性があることが判った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球や月、火星などの岩石惑星・衛星の初期化学進化を理解する上で当時生成されていたマグマの状態・組成を知ることは重要である。ジルコンは岩石惑星・衛星の初期マグマを研究する上で一般的に広く用いられる鉱物であり、このジルコンからマグマの状態・組成を推定する手法を構築することは国際的に注目されている課題である。本研究では、マグマの構造測定というこれまでの先行研究では用いられなかった手法によって、ジルコンからマグマの状態・組成を推定する手法の構築に貢献する新しい事実を発見した。

研究成果の概要(英文)：In this study, I investigated 1) behavior of cerium (Ce) in a hydrous magma, which is argued to be a strong indicator for redox state of a magma, and 2) mechanism of zircon crystallization, which depends on composition of a magma, by using methods of magma structure analyses. As a result, it was revealed that Ce in a hydrous magma probably changes its valance state not only by redox state but also by reaction with hydrogen in the magma structure, and that the Ce in zircon should be used carefully as an indicator for redox state of a hydrous magma. I also revealed that zircon crystallization, which depends on the magma composition, is essentially affected by the change of polymerization degree of network structure of a magma.

研究分野：地球惑星科学

キーワード：ジルコン ジルコニウムの飽和 セリウム マグマ構造 X線動径分布関数測定

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

<概要>

地球や月、火星といった岩石惑星・衛星の科学進化を理解する上で、マグマの生成過程やその状態・化学組成を理解することは重要である。しかしながら、**46-40**億年前の初期地球では岩石記録が発見されておらず、当時生成されていたマグマについての知識は未だ制限されている。これまでの先行研究では、冥王代唯一の遺物である **44-40**億年前のジルコン中の微量元素分析や同位体分析から、ジルコンの晶出源であるマグマの生成年代や生成環境などの理解が進んできた。一方で、晶出源マグマの状態や組成といったマグマの実態については、ジルコンからこれらを推定するためのリンクを構築することが試みられてきたが、未だ確固としたモデルがないのが現状であった。本研究では、以下の2つに焦点を当て、研究を行った。

<ジルコンと晶出源マグマの状態のリンク () >

ジルコンと晶出源マグマの状態については、近年ジルコン中のセリウム(**Ce**)濃度から晶出源マグマの Ce^{4+}/Ce^{3+} を算出し、マグマの酸化還元状態を推定する手法が注目されている。先行研究により **Ce** の価数とマグマの酸化還元状態の関係は調べられてきたが、最近の研究(例えば、**Smythe & Brennan, 2015, GCA**)では酸化還元状態に加えマグマの構造も **Ce** の価数に影響を与える可能性が示唆されており、酸化還元状態だけでなくマグマの構造も変数として **Ce** の価数変化を理解する必要がある。しかしながら、**Smythe & Brennan (2015)**においてもマグマの構造は化学組成から推測するにとどまっておらず、実際のマグマの構造測定の観点からの研究は行われていなかった。

<ジルコンと晶出源マグマの組成のリンク () >

ジルコンと晶出源マグマの組成については、マグマ中でのジルコニウム(**Zr**)の飽和、すなわちジルコンの晶出がマグマの主成分元素組成に依存することが注目されてきた。マグマ中における **Zr** の飽和は、古くは **Watson & Harrison (1983) EPSL** から最近の **Borisov & Aranovich (2019) Chem. Geol.** まで、珪長質から苦鉄質なマグマ中におけるジルコンの晶出実験によって調べられてきた。これらの先行研究により、マグマ中における **Zr** の飽和はマグマの主成分元素組成、特に $ASI \text{ 値} = Al_2O_3 / (Na_2O + K_2O + CaO)$ や $M \text{ 値} = (Na + K + 2Ca) / (Si + Al)$ 、 $G \text{ 値} = (SiO_2 + 3Al_2O_3) / (Na_2O + K_2O + CaO + MgO + FeO)$ 、といった指標に依存することがわかってきた。しかしながら、これまでの先行研究では、マグマ中における **Zr** の飽和を支配している本質的なメカニズムが明らかにされておらず、マグマ中での **Zr** の飽和(ジルコンの晶出)を表すモデルが乱立しているという問題があった。

2. 研究の目的

<(I) マグマの構造と Ce の価数変化の関係>

本研究では、ガラスの構造分析の手法を用いて、 CeO_2 を含んだマグマの構造を直接測ることを解決策とした。そして、ジルコンの晶出源マグマとして代表的な含水流紋岩質マグマの構造中における **Ce** の振舞いを明らかにする目的で研究を行った。

<() マグマの構造と Zr 飽和 (ジルコン晶出) の関係>

本研究では、マグマの **ASI**、**M**、**G** 値が総じて <マグマのネットワーク構造を構成するカチオン (**Si**, **Al**) > と <マグマのネットワーク構造を壊すカチオン (**Na**, **K**, **Ca**, **Mg**, **Fe**) > の比として表せることに着目し、マグマのネットワーク構造の変化がマグマ中における **Zr** の飽和に本質的な影響を与えているのではないかと仮説を立てた。そして、マグマ構造の観点から **Zr** の飽和(ジルコンの晶出)を支配する本質的なメカニズムを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

<(I) マグマの構造と Ce の価数変化の関係>

ピストンシリンダー型高圧発生装置を用いて **Ce** を **0, 0.5, 1 wt.%** 含んだ含水流紋岩質ガラス(融解時のネットワーク構造を保存した急冷マグマ)を合成し、ガラスの構造分析(**SPring-8, BL04B2** における放射光 X 線動径分布関数解析と、ラマン分光分析)と、**EPMA** を用いたガラスの化学組成定量分析を行なった。

<() マグマの構造と Zr 飽和 (ジルコン晶出) の関係>

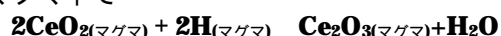
縦型高温炉を用いて、**Zr** を **0, 5, 8, 10, 15 wt.%** 含んだ **MgSiO₃** ガラス(急冷メルト、メルトはマグマを模した液体)を合成し、ガラスの構造分析(**SPring-8, BL04B2** における放射光 X 線動径分布関数解析)と **EPMA** を用いたガラスの化学組成定量分析を行なった。

4. 研究成果

<(I) マグマの構造と Ce の価数変化の関係>

研究結果として、以下の3点が判明した。

- ・ **Ce** の増加に伴い、マグマの飽和含水量が低下する。
 - ・ **Ce** の増加に伴い、マグマ中のシラノール構造 (**T-OH** 構造, **T=Si, Al**) が減少する。(図 1a)
 - ・ マグマの短距離・中距離構造 (**T-O**, **O-O**-, **T-T** 構造) は **Ce** の増加によって変化しない。(図 1b)
- これらの結果から、マグマ中で



という反応が起き、マグマ構造中の **H** と **Ce** が反応することで **Ce** の価数変化が起きている可能

性があることがわかった(図1c)。したがって、含水(流紋岩質)マグマにおいて、Ceの価数変化はマグマの酸化還元状態の直接的な指標とならない可能性がある。ジルコンは一般的に含水マグマ中で晶出するため、ジルコンのCe濃度から晶出源マグマの酸化還元状態を推定する手法については、慎重な議論が必要である。この成果については国際誌に論文を投稿済みであり、現在修正を行っている。

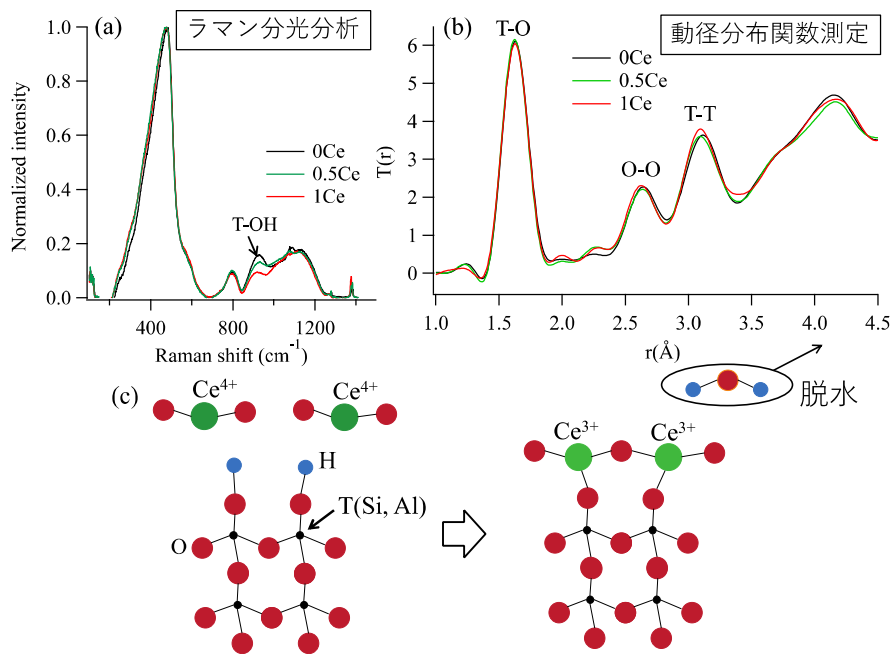


図1. 研究の結果と考察

< () マグマの構造とZr飽和(ジルコン晶出)の関係 >

結果として、 MgSiO_3 メルト中でZrが飽和濃度にならなにつれ、Zr-O距離の伸長とSi-Si結合のV字増減、Si-Si距離の伸長が起きることがわかった(図2)。このうち、最も顕著なSi-Si距離の伸長については、Zrがメルトのネットワーク構造中に入ったことで、Si-O-Siの角度が広がったためと考えられる。この結果から、Zrの飽和とメルトのSi-O-Siネットワーク構造が関係することが明らかになった。そのため、今後、メルトの主成分元素組成を変えることでネットワーク構造の重合度を変化させた試料について、Zrの飽和とメルトの構造変化の関係を明らかにすることで、Zr飽和(ジルコン晶出)のメカニズムを解明することができると考えられる。

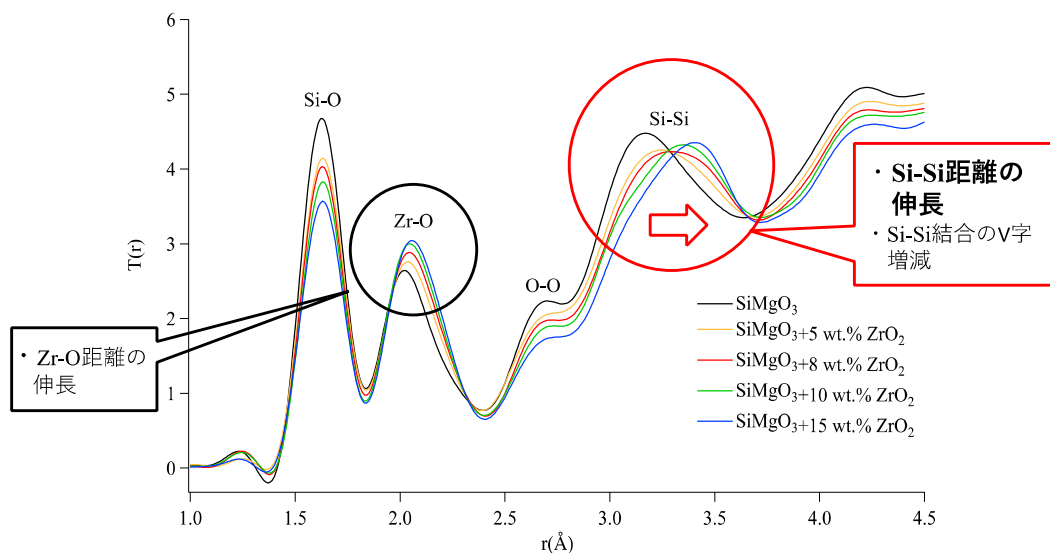


図2. 動径分布関数測定の結果.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 近藤 望
2. 発表標題 酸化的な含水花崗岩質メルトにおけるセリウム原子の結合様式
3. 学会等名 2019年度地球化学会第66会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nozomi Kondo
2. 発表標題 Atomistic insight of cerium incorporation into hydrous granitic melt
3. 学会等名 新学術領域研究「核 - マントルの相互作用と共進化」第四回若手の会
4. 発表年 2019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
研究協力者	河野 義生 (Kono Yoshio)	愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・准教授	
研究協力者	尾原 幸治 (Ohara Koji)	高輝度光科学研究センター・主幹研究員	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	齊藤 哲 (Saito Satoshi)	愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授	
研究協力者	山田 明寛 (Yamada Akihiro)	滋賀県立大学・ガラス工学研究センター・講師	