

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20740311
 研究課題名(和文) クロムスピネルに含まれるメルト包有物中の揮発性成分の分析法確立とその応用
 研究課題名(英文) Establishment of analytical method of volatiles in melt inclusions within Cr-spinel and its applications
 研究代表者
 清水 健二 (SHIMIZU KENJI)
 独立行政法人海洋研究開発機構・地球内部ダイナミクス領域・研究員
 研究者番号：30420491

研究成果の概要(和文)：

マグマ中の揮発成分含有量はマグマの生成条件や噴火に伴う表層環境への影響を制約する上で最も重要な要素の一つである。これを定量的に見積もるため、最も有効なクロムスピネル中のメルト包有物の揮発性成分の分析法確立を試みた。二次イオン質量分析計(SIMS)分析用の様々な揮発性成分含有量のスタンダードガラスを作成したが、絶対量の測定には諸問題があり今のところ確立していない。しかしながら、本研究のコアとなる論文やそれに派生した論文が研究期間中に印刷され大きな研究成果を残せた。

研究成果の概要(英文)：

Volatiles in magmas are one of the most important issues, because they highly affect the conditions of magma generations and surface environments. Melt inclusions within Cr-spinel is the best sample to evaluate volatiles in magma, thus I tried to establish the volatile analytical method in them using secondary ion mass spectrometry (SIMS). Although I prepared standard glasses with various volatile contents for SIMS during this study, I encountered several problems for measuring absolute volatile contents of glasses, so I have not established the analytical method yet. However, I had a success at publishing paper of main issue for this study and the related papers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学／岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：クロムスピネル、メルト包有物、揮発性成分、SIMS、フラックスフリーフュージョン

1. 研究開始当初の背景

マグマの生成条件はその揮発性成分の含有量により、大きく変わることが実験岩石学に

より示唆されている。また、密度の高い塩基性・超塩基性マグマを地表に噴出させる原動力として、地殻中でのマグマ中の二酸

化炭素や硫黄の脱ガス作用が挙げられる。大規模な表層環境変動と巨大火山岩体 (LIPs) が同時代であることから、火山噴火に伴う温室効果ガス (主に二酸化炭素) の大量放出が引き金となり地球規模の表層環境変動がもたらされたという可能性も指摘されている。よって、初生マグマの揮発性物質の含有量を見積もることはマグマ生成条件や噴火と表層環境変動の因果関係を解明する上で必要不可欠である。また、マンツルの熱的物質の進化史を議論するためには特に超塩基性火山岩コマチアイトの揮発性成分を見積もることが重要となる。なぜならコマチアイトは地球史を通じて (35億年前から9千万年前まで) 噴出した未分化の火山岩なので様々な年代のマンツル深部の情報を取り出すのに有効だからである。しかしながらコマチアイトの生成条件に最も影響する水や二酸化炭素を初めとする揮発性成分の含有量は未だに論争中である。

2. 研究の目的

マグマ中の揮発性成分の直接的な見積もりは困難を極める。というのも揮発性成分は高压でないとマグマ中に溶け込まず、地表もしくは浅海底で噴出した場合、脱ガスしてしまい元の値からは大きく異なってしまう。有効な手法として、深海底で噴出し、その場で回収した火山ガラスや鉱物が成長するときに取り込まれたメルト、特にカンラン石中のメルト包有物の揮発性成分 (水、二酸化炭素、フッ素、塩素、硫黄) の2次イオン質量分析計 (SIMS) を用いた局所分析が挙げられる。実際にこれらの定量分析を精度良く、同時に行える研究室は世界でもごく僅か (ワシントンカーネギー研究所、ウッズホール海洋学研究所など) である。しかしながらこの分析手段を用いても実際に未脱ガスマグマの揮発性成分の見積もりの成功例は稀である。特にマグマ中の二酸化炭素は低圧ではほとんど溶け込まないので、それを直接分析して見積もることはほぼ不可能であった。

研究代表者はクロムスピネルという火山岩が微量に含まれる酸化鉱物に注目した。クロムスピネルはマグマの結晶分化において最も早期から晶出する鉱物であり、後期には晶出しにくい。つまり、クロムスピネルは初期のマグマの情報のみを保持している可能性が高い。さらにクロムスピネルは結晶構造が密で硬く、変質の影響を受けにくく、メルトに含まれる水などの揮発性物質のカプセルとして優れているということを研究代表者は提唱し

た。実際に27億年前のジンバブエ産コマチアイトに含まれるカンラン石中のメルト包有物とクロムスピネル中のメルト包有物から見積もった初生マグマの含水量を較べると5倍程度クロムスピネルのものの方が多くなり、コマチアイトは含水条件下で生成し、超高温を必要としないということを示唆した。このように適切な試料と分析法を用いて、初生メルトの揮発性成分含有量を求める。

3. 研究の方法

揮発性成分の分析法をSIMSを用いて確立する。確立に際して最も重要なのは分析目的成分 (水、二酸化炭素、フッ素、塩素、硫黄) が既知で様々な濃度のスタンダードガラスを用意することである。そのために東京工業大学理学部地球惑星科学科のピストンシリンダーで作成する。海洋研究開発機構のFTIR、イオンクロマトグラフなどで濃度を決定する。SIMSでスタンダードガラスを測り、揮発性成分の分析に適切な条件を見つけ出し、その後検量線を引き、分析法を確立する。

(1) スタンダードガラスの作成

従来の分析法では天然の物をスタンダードガラスとして使っていたが、作成した方が用途にあった濃度範囲で均質なものができる。従って東工大にあるピストンシリンダーを用いて、揮発性成分濃度の様々な玄武岩ガラスを作成する。申請者はB, Li同位体用にスタンダードガラスを作成し、分析した経験があり、その手順、方法を熟知している。揮発性元素を含み比較的揮発性の低い酸化物 ($Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, CaF_2 , Na_2SO_4 , $NaCl$) の試薬と SiO_2 , Al_2O_3 の試薬を天然の玄武岩に適当な割合で加える。含揮発性成分玄武岩を最低5種類、できれば10種類程度作り、融解させてガラスを作成する。

(2) スタンダードガラスの定量分析

作成したガラスを樹脂にマウントして磨き、海洋研究開発機構のFTIRにて、水、二酸化炭素の均質性を確かめる。均質性を確かめながら水、二酸化炭素の濃度を定量分析する。その後作成した玄武岩ガラスの一部 (約200mg) をハロゲン、硫黄フリーな状態で粉末化する。海洋研究開発機構にて微量の粉末試料のフッ素、塩素をアルカリフュージョンを用いてイオンクロマトグラフで定量分析する。その分析法は研究代表者が確立している。硫

黄濃度に関しては東工大にて燃焼法を用いて元素分析計で決定する。

(3) SIMS による分析法の確立

作成し揮発性成分の濃度が既知のスタンダードガラスを SIMS を用いて分析する。揮発性成分のブランクを下げるためにガラスは樹脂ではなく、インジウムメタルにマウントする。SIMS で水を分析するときには大きく磁石の値を振らないため、 ^1H ではなく $^{16}\text{O}^1\text{H}$ で分析をする。 ^{17}O が $^{16}\text{O}^1\text{H}$ とほぼ同質量数だが、高質量分解能の SIMS ならば容易に分離可能である。これにより二酸化炭素、水、フッ素、珪素、硫黄、塩素はそれぞれ質量数 12, 17, 19, 30, 32, 35 の二次アニオンで測定し、複数の検出器を用いるマルチコレクションならば短時間で分析を行えることが期待される。以上のことも考慮して最も適切な分析条件を見つけ出す。

4. 研究成果

(1) スタンダードガラスの作成

試薬を用いて玄武岩組成に合成したものを常圧電気炉を用いてガラス化した試料に、揮発性元素を含み比較的揮発性の低い酸化物 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , CaF_2 , Na_2SO_4 , NaCl) の試薬を混ぜ合わせ、異なる揮発性成分含有量を持つ玄武岩組成の出発物質を 9 種類作成した。含有量の範囲は次に記す。H₂O:0-3 wt%, CO₂:0-6000 ppm, F:0-3000 ppm, Cl:0-3000 ppm, S:0-3000 ppm。この出発物質を 500 mg 程度白金のカプセルに封入し、ピストンシリンダーで 1 GPa, 1400-1500°C の条件で 30 分、加熱し全溶解させ、均質なガラスを作成した。EPMA で主成分を、FTIR で H₂O, CO₂ の均質性を確認した。

(2) スタンダードガラスの定量分析

当初は作成したガラスの H₂O 量と CO₂ 量を FTIR で、F, Cl 量をアルカリフュージョン-イオンクロマトグラフ (IC) で S 量を燃焼法-IC で定量分析を行うことにしていたが、定量限界が高く、ブランクが多く、多量の試料を必要とするため、本分析には適さないことが分かった。そのため、定量分析の手法を変更した。ガラス中の水、二酸化炭素の濃度はガラス粉末を石英管に封緘したのち燃焼させモノメトリーを用いて決定する。F, Cl, S に関しては加水熱分解を用いて、これらの元素を抽出したのち、イオンクロマトグラフや ICP-AES を用いて決定するようにした。現在、揮発性成分濃度の高いガラスに関しては EPMA や FTIR を用いて

定量は得られているが、低いものはモノメトリーや加水熱分解による分析は開発中であるため実際の定量値を得られていない。

(3) SIMS による分析法の確立

作成したスタンダードガラスを東京大学海洋研究所の Nano-SIMS を用いて分析した。これまでウッズホール海洋学研究所の SIMS-1280 にて分析を行ってきたが、それに較べると Nano-SIMS は繰り返し再現性や分析の in-run 誤差はともに大きかった。特に二酸化炭素に関しては SIMS-1280 で分析していたルーチンでは、定量分析は非常に難しいことが分かった。Nano-SIMS で揮発性成分を分析する場合、従来の 1280 で行った分析条件ではなく、様々な条件を試す必要がある。

(4) 本研究に関連した研究成果

本研究を遂行していった結果、派生した研究の成果を報告する。下記の発表論文の要点をまとめる。

- (1) Shimizu et al., *Geostandard and Geoanalytical Research*, 2010, in press; スタンダードガラスを作るときに用いた常圧高温電気炉を使い、酸に難溶融なシリケート岩石分解法 (1600°C の電気炉で岩石粉末のみを短時間 2-3 分で融解し、その後酸分解をするフラックスフリーフュージョン法) を確立した。
- (2) Shimizu et al., *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, v288, p33-43; コロンビア、ゴルゴナ島のクロムスピネルビーチサンドに含まれるメルト包有物の揮発性成分含有量について述べた論文で、ウッズホール海洋学研究所の SIMS-1280 で分析した結果をまとめたものである。クロムスピネルに含まれるコマチアイト質なメルト包有物を分析した結果、CO₂ 含有量が著しく高いものがあり (4000ppm)、コマチアイトの生成、噴火には CO₂ が大きく関与している可能性があることを示唆した。
- (3) Yoshizaki et al., *Geochemical Journal (Express Letter)*, 2009, v43, e17-22; スタンダードガラスを作るときに用いた常圧高温電気炉を使い、コマチアイトガラスを作成した。コマチアイトガラスと水を高温 (300°C)、高圧 (500 bar) で反応させた。反応した溶液から数 mmol の溶存水素が確認された。コマチアイトが露出する太古代の海底

において、地球初期のメタン生成菌を中心とする生態系を地球規模で普遍的に維持するのに十分な高濃度の水素が供給されうることを証明した。

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 3 件)

- ① K. Shimizu, Q. Chang, K. Nakamura, Flux-Free Fusion of Silicate Rock Preceding Acid Digestion for ICP-MS Bulk Analysis, Geostandards and Geoanalytical Research, 査読あり (2010 in press)
- ② K. Shimizu, N. Shimizu, K. Komiya, K. Suzuki, S. Maruyama, Y. Tatsumi, CO₂-rich komatiitic melt inclusions in Cr-spinel within beach sand from Gorgona Island, Colombia, Earth and Planetary Science Letters, 査読あり, v288, 2009, p33-43
- ③ M. Yoshizaki, T. Shibuya, K. Suzuki, K. Shimizu, K. Nakamura, K. Takai, S. Omori, S. Maruyama, H₂ generation by experimental hydrothermal alteration of komatiitic glass at 300°C and 500 bars: A preliminary result from on-going experiment, Geochemical Journal (Express Letter), 査読あり, v43, 2009, e17-e22

[学会発表] (計 4 件)

- ① 清水健二、常青、中村謙太郎、フラックスフリーフュージョンによるシリケート岩石分解法、地球惑星連合大会、2009年5月19日、幕張メッセ、千葉県
- ② 清水健二、白亜紀後期の二酸化炭素に富むコマチアイトの噴火：表層環境変動の引き金になり得るか？日本地質学会、2008年9月20日、秋田大学、秋田県
- ③ 清水健二、コマチアイト生成、噴火における揮発性成分の役割とマントル脱ガス史、日本地球化学会、2008年9月17日、東京大学、東京都（招待講演）
- ④ 清水健二、清水孚道、鈴木勝彦、巽好幸、小宮剛、丸山茂徳、揮発性成分に富むコマチアイトとピクライト-コロンビア、ゴルゴナ島スピネルサンドのメルト包有物、地球惑星連合大会、2008年5月29日、幕張メッセ、千葉県

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 健二 (SHIMIZU KENJI)

独立行政法人海洋研究開発機構・地球内

部ダイナミクス領域・研究員

研究者番号：30420491

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者