

平成22年 5月17日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20740314  
 研究課題名（和文） 深部マントル起源物質の希ガス・ハロゲン多元素同時分析による  
 マントル進化過程の解明  
 研究課題名（英文） Investigation into mantle evolution process by noble gas and halogen  
 multi-element simultaneous analysis of deep-mantle-derived materials  
 研究代表者  
 角野 浩史（SUMINO HIROCHIKA）  
 東京大学・大学院理学系研究科・助教  
 研究者番号：90332593

研究成果の概要（和文）：本研究では、原子炉における中性子照射による核変換を応用した、希ガス・ハロゲン多元素同時分析の手法を確立した。これをマントルカンラン岩やダイヤモンドなどの地球深部由来の試料に用いることによって、マントルへの表層からの水の沈み込みと、深部マントル物質の上昇が、いずれも深さ 100～200km のマントルにおいて活発に起こっている地球化学的な証拠を見出した。

研究成果の概要（英文）：The technique of the noble gas and halogen multi-element simultaneous analysis, in which some halogen isotopes are converted to specific noble gas isotopes by nuclear reaction induced by neutron irradiation in a nuclear reactor, was established. Geochemical evidences for upwelling of deep mantle material and subduction of surface-derived water into mantle to depths of mantle between 100 and 200 km were found by applying this method to deep-mantle-derived samples such as the mantle peridotites and diamonds.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2008年度 | 1,700,000 | 510,000 | 2,210,000 |
| 2009年度 | 1,600,000 | 480,000 | 2,080,000 |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：同位体地球惑星科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：地球化学、地殻・マントル物質、地球・惑星内部構造、同位体、質量分析、希ガス、ハロゲン、中性子照射

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 地球では主に火成活動によって、地球内部の物質が地表に放出されるとともに、プレート沈み込みに伴い表層物質が地球内部へと注入されている。この全地球規模の物質

循環を理解する上で、マントル中の各元素の濃度（比）と、火成活動によって放出される各元素の量や比を求めることは、地球化学的に重要である。希ガス（He、Ne、Ar、Kr、Xe）は同位体数が多く、かつ大気・地殻・マ

ントルで大きく異なる同位体比を示すため、上記の物質循環に関して有用なトレーサーである。比較的浅いマントルに起源を持つ中央海嶺玄武岩と、マントル深部からの上昇流（ブルーム）に由来する海洋島玄武岩それぞれに含まれる希ガスに関するこれまでの研究から、地球形成時から比較的化学的進化を遂げていない、始原的な特徴を多く残す部分が、マントル内に不均質に存在することが明らかになっている。近年、地震波トモグラフィを用いた観測から、マントル全体はよく混合していると考えられている。マントルの化学的不均質とその進化過程を解明するためには、これらのような地球物理学的観測データと地球化学的データの両方を考慮に入れなければならない。

(2) この目的のために、火山岩や火山ガス中の各元素の濃度や比が調べられてきたが、このような試料は地表に至るまでに、マグマの分化や脱ガスなどに伴う様々な影響を受けている。一方、溶融することなく地表に至ったマントル物質である、マントル捕獲岩と貫入型カンラン岩体からは、より直接的なマントルの情報が得られる。とくに沈み込み帯のマントル物質には、沈み込んだ水の痕跡が微小な包有物として見出されており、このような試料から、マントルに沈み込んだ成分についての情報が得られると期待される。一方、始原的特徴を強く残す海洋島玄武岩試料であっても、浅いマントルと相互作用した痕跡が見られる。そこでより確実にマントル深部の情報を与える試料として、本研究ではダイヤモンドと、それを地表にもたらしめたキンバーライトに着目した。キンバーライトマグマは、ダイヤモンドが安定な 150km 以深の高温・高圧のマントルから、ダイヤモンドを石墨化させない短時間で地表に至るため、浅いマントルの影響を受けにくい。一方ダイヤモンドは、下部マントル起源の鉱物を包有している場合もあり超高压・高温に耐えるカプセルとして、深部の情報を保持していると期待される。また本研究では、沈み込んだ物質のトレーサーとして、ハロゲンにも着目した。ハロゲンは希ガス同様の液相濃集元素であるため、マントル中には一般に少なく、沈み込む物質に多く含まれる。またその中でも海水、堆積物、海洋地殻それぞれで元素比が大きく異なる。これらの特徴を利用すれば、マントル深部に沈み込んだ物質の寄与を、ハロゲン元素組成を指標として識別できる。しかしマントル中のハロゲンはごく微量であるため、マントル物質のハロゲン元素組成そのものが、ほとんど報告されていないのが現状である。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究ではまず、極微量ハロゲン（ここでは Cl、Br、I）を含む、多元素同時分析の手法を確立することを目的とした。原子炉内で試料に中性子を照射すると、表 1 に示す核種が希ガス同位体に変換される。これを希ガス質量分析計で検出すれば、ハロゲンを極めて高感度で検出できる。例えば Cl について、中性子放射化分析などによる検出限界が数 ppm であるのに対し、この手法では数 10ppb の検出が可能である。また比較的少量に含まれる固体元素（K、Ca など）も同時に希ガス化されるので、これらの元素とハロゲン、そして試料に本来含まれる希ガスそれぞれの比を求め、他の手法で求めた主成分・微量元素組成と対応させることができる。

(2) 次にカンラン岩やキンバーライト、ダイヤモンドなどのマントル深部物質にこの手法を適用し、マントルへ沈み込んだ成分と、深部マントルにある始原的成分の希ガス・ハロゲン元素組成を求め、マントルの化学的不均質の進化過程についての知見を得ることを、本研究の最終目標とした。

表 1. 中性子照射で生じる希ガス同位体

| 親核種               | 核反応                  | 生成核種   |
|-------------------|----------------------|--|
| <sup>37</sup> Cl  | (n,γ)β <sup>-</sup>  | <sup>38</sup> Ar   |
| <sup>39</sup> K   | (n,p)                | <sup>39</sup> Ar   |
| <sup>40</sup> Ca  | (n,α)                | <sup>37</sup> Ar   |
| <sup>79</sup> Br  | (n, γ)β <sup>-</sup> | <sup>80</sup> Kr   |
| <sup>81</sup> Br  | (n, γ)β <sup>-</sup> | <sup>82</sup> Kr   |
| <sup>127</sup> I  | (n, γ)β <sup>-</sup> | <sup>128</sup> Xe  |
| <sup>130</sup> Ba | (n, γ)EC,EC          | <sup>131</sup> Xe  |
| <sup>235</sup> U  | (n,fission)          | <sup>129,131,132,134,136</sup> Xe,<br><sup>83,84,86</sup> Kr |

## 3. 研究の方法

(1) まず中性子照射を用いた、希ガス・ハロゲン及びその他の元素の多元素同時分析の手法を確立するために、産総研・地質調査所の標準岩石を用いて、試料の照射条件や希ガス同位体分析の手法を検討した。

① 各元素からの希ガス生成率のモニターとなる標準物質の、Hb3gr 角閃石、Shallowater 隕石、NIST610 ガラス、高純度 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 粉末及び CaF<sub>2</sub> 粉末を、地質調査所の各種標準岩石とともに純 Al 製試料カプセルに入れ、照射用の試料パッケージとした。このカプセルに、日本原子力研究所の JRR-3 研究炉を用いて中性子を照射した。照射後の試料は、短寿命各種の放射能が減衰して安全に取扱ができるまで 2 ヶ月ほど同所に保管し、その後東京

大学・アイソトープ総合センターに移送した。

② 中性子照射した標準岩石とモニターを、真空中で段階的に加熱して希ガスを抽出し、Ar、KrそしてXeを対象とした同位体分析を行った。試料は放射能を持つため、分析には上記センター内の管理区域に設置された希ガス質量分析システムを用いた。これにより試料に本来含まれていた希ガスと、表1の核反応により希ガス化されたハロゲン(Cl、Br、I)、K、Ca、Ba及びUを同時に定量した。得られたK、U、Ca、BaそしてClの濃度を標準岩石の推奨値と比較し、本手法による分析値の確度と精度を検討した。

(2) キンバーライト、ダイヤモンド、および沈み込み帯のマントル物質の各種試料入手し、分析のための調整を行い、上記の手順で中性子照射を行った。

①ロシアおよびグリーンランド産のキンバーライトから、新鮮なカンラン石斑晶を分離した。これはカンラン石中の流体包有物のみが、マグマ噴出時の希ガスやハロゲンの情報を保持しているためである。グリーンランドとロシアの試料は、米国・ローレンスリバモア国立研究所のA. Gaffney博士と、オーストラリア・タスマニア大学のV.S. Kamenetsky博士から提供を受けた。

②ロシア産のものをロシア・ノボシビルスク岩石鉱物研究所のD.A. Zedgenizov博士より、またカザフスタン産のものを米国・カリフォルニア大学リバーサイド校のL.F. Dobrzhinetskaya博士より、それぞれ提供していただいた。ロシアの試料は上記のキンバーライトによって地表へ運ばれたものであるため、キンバーライトとダイヤモンドの成因関係を理解する上でも重要であるのに対し、カザフスタン産のものは沈み込む海洋プレート内で形成したものであることが分かっているため、沈み込む物質に関して最も深い情報が得られると期待された。

③水に富む流体の痕跡を留めている沈み込み帯のマントル物質として、四国・三波川変成帯の東赤石カンラン岩とカムチャッカ半島・アバチャ火山のマントル捕獲岩をそれぞれ、名古屋大学の水上知行博士と金沢大学の石丸聡子博士ならびに荒井章司教授より提供していただいた。

(3) 始原的希ガスの存在は主にHeとNeの同位体比から示されるが、HeとNeの同位体は中性子照射により様々な元素から生成し得るため、照射試料を用いて、試料本来のHeおよびNeの同位体比を決定することは難し

い。従って、照射を行わない試料について、希ガス分析を行う必要がある。この分析は技術的には確立されていたため、上記試料の中性子照射と並行して進めた。希ガス抽出には、既存の真空加熱炉の他に、試料中の流体包有物から選択的に希ガスを抽出できる、破碎装置を新たに作成して使用した。またダイヤモンドからの希ガス抽出には、2000℃という高温が必要とされたため、Taリボンを用いた小型加熱炉を新たに作製した。希ガス同位体分析には、申請者がこれまで改良してきた、東京大学大学院理学系研究科・地殻化学実験施設の高感度希ガス質量分析装置を用いた。

#### 4. 研究成果

(1) まず希ガス・ハロゲン及びその他元素の多元素同時分析の手法を確立するにあたり、用いる東京大学アイソトープ総合センター設置の希ガス質量分析システムの再立ち上げと改良を行った。この装置は、同センターの耐震補強改修工事のため2008年度始めまで停止していたが、その再立ち上げを機会に試料加熱炉の更新と希ガス精製ラインの改良を行った。この作業に約半年間を要したが、従来よりも一桁低いブランクを達成でき、また多元素同時分析に必須な、希ガス元素ごとの分離も可能になった。

(2) 上記のシステムを用いて、産業総合研究所地質調査所と米国地質調査所発行の岩石標準試料のハロゲンその他元素の多元素同時分析を行い、本分析手法による定量値の評価を行った。標準岩石試料10種15試料について、これまでの報告値とよく合うK、Ca、Ba、U濃度とAr-Ar年代が得られた。一方、ハロゲン(Cl、Br、I)濃度については、文献値よりも系統的に小さい濃度が得られ、ハロゲン濃度が小さい試料ほどその傾向が顕著であった。本手法では、ハロゲンから核変換した希ガス同位体を超高真空中で抽出して分析するため、試料表面に吸着していたハロゲン由来の希ガスは、分析前の真空排気により失われる。従って、岩石試料内部に含まれているハロゲンのみを選択的に分析できるという大きな利点があり、このため試料表面の吸着成分も含めて分析した文献値と異なる結果が得られたと解釈できる。この成果は既にいくつかの学会で報告した。

また、落下回収量が多く分析値も多く報告されているAllende隕石についても同様の分析を行ったところ、これまでの報告値と矛盾しないK、Ca、Cl濃度とAr-Ar及びI-Xe年代が得られた一方で、幅広い濃度が報告されているIについては、そのほとんどが地表におけるコンタミネーション由来である可能

性が示唆された。

(3) 非照射試料の希ガス同位体分析においては、希ガス質量分析計のイオン源の更なる高感度化のために、制御用高圧電源の改造と、解析ソフトウェアを用いたイオン軌道シミュレーションによる電極電圧の最適化を行った。この装置と組み合わせて、レーザー希ガス局所分析を行うための予察的な分析を、雲仙火山岩中の斜長石斑晶について行い、Ar同位体比の分布を明らかにした。

さらにこの質量分析計と、新たに作製した小型加熱炉を用いてロシア産のダイヤモンドを分析したところ、大陸下マントルに典型的な希ガス同位体比が得られた。これに対し、このダイヤモンドを地表にもたらしたキンバーライトは、大陸下マントル起源の希ガスと、深部マントル起源の希ガスの両方を含んでいたことが明らかになったため、深部マントルから上昇してきたキンバーライトの起源物質が、大陸下マントルで滞留している際に周囲のマントルからダイヤモンドを取り込んだというプロセスが明らかになった。これはダイヤモンドの成因に新たな制約を加える成果である。

またカザフスタン産のダイヤモンドからは、対照的に深部マントル起源の希ガスが見出された。このダイヤモンドは深さ 200km まで沈み込んだプレート内で生成したことが、これまでの研究で分かっていることから、プレートが沈み込んだ先の、マントルとしては比較的浅い部分に、より深部のマントル物質が大規模なマントル対流により巻き上げられて上昇してきたことが示唆された。このような、沈み込みの反作用としての上昇流がどの程度の深さのマントルまで巻き込んでいるかは、ほとんど議論されてこなかった。本研究の成果は、マントル深部まで沈み込みの逆流が及んでいることを初めて示したものであり、沈み込んだプレートがマントルの底まで到達していることを示す最新の地震波トモグラフィとも調和的である。

(4) 深部マントル物質のハロゲン及びその他元素の多元素同時分析は、ハロゲン-希ガス変換に必要な中性子照射が、原子炉の度重なる運転トラブルのために一度も実施できなかったため、上記で調整した試料が一つも分析できなかった。2010年5月現在、JRR-3の共同利用が実質再稼働しているため、すでに送付していた全試料が、順次照射されていく見込である。

このため、予察的にハロゲン組成を得ていた、四国・三波川変成帯の東赤石カンラン岩のみについて、希ガスとハロゲンのデータの解析を進めた。この試料のハロゲン分析には、英国・マンチェスター大学の R. Burgess 博士

ならびに C.J. Ballentine 教授の協力をいただいた。その結果、東赤石カンラン岩がかつて存在していた深さ 100km のマントルに、沈み込んだ間隙水が到達していることが明らかになった。これは従来考えられていた、沈み込むプレート内の含水鉱物のみをキャリアとして水はマントルに再注入されるという考えに一石を投じる重大な成果であり、急ぎ論文として公表した。

#### 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 9 件)

(1) Sumino H., Burgess R., Mizukami T., Wallis S.R., Holland G. and Ballentine C.J. (2010) Seawater-derived noble gases and halogens preserved in exhumed mantle wedge peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, **294**, 163-172 (査読有) .

(2) Sumino H., Ikehata K., Shimizu A., Nagao K. and Nakada S. (2008) Magmatic processes of Unzen volcano revealed by excess argon distribution in zero-age plagioclase phenocrysts. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **175**, 189-207 (査読有) .

(3) Kim K.H., Nagao K., Sumino H., Tanaka T., Hayashi T., Nakamura T. and Lee J.I. (2008) He-Ar and Nd-Sr isotopic compositions of late Pleistocene felsic plutonic back arc basin rocks from Ulleungdo volcanic island, South Korea: implications for the genesis of young plutonic rocks in a back arc basin. *Chemical Geology*, **253**, 180-195 (査読有) .

[学会発表] (計 13 件)

(1) 角野浩史, 希ガス同位体からみた、カザフ共和国コクचेタフ変成帯に産するダイヤモンドの起源. 変成岩などシンポジウム 2010 (広島、2010年3月21日).

(2) Sumino H. and Dobrzhinetskaya L.F., Deep mantle derived noble gases in metamorphic microdiamonds from Kokchetav massif, Kazakhstan. AGU 2009 Fall Meeting (San Francisco, USA, 2009年12月17日).

(3) 角野浩史, 馬上謙一, 長尾敬介, Ar-Ar 及び I-Xe 法の拡張による極微量ハロゲンの検出. 日本地質学会第 116 年学術大会 (岡山、2009年9月5日).

(4) Sumino H. and Dobrzhinetskaya L.F., Noble gases in metamorphic diamonds from Kokchetav massif, Kazakhstan, revisited. 19th Annual V. M. Goldschmidt Conference (Davos, Switzerland, 2009年6月23日).

(5) Sumino H., Matsufuji K., Nagao K., Kagi H., Kaneoka I., Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B. and Sobolev A.V., Noble gas distribution in olivines in Udachnaya kimberlite. Developments In Noble Gas Understanding and Expertise (DINGUE) 2009 (Nancy, France, 2009年6月19日).

(6) 角野浩史, 水上知行, Wallis S.R., Insights into volatile recycling at subduction zones from noble gases and halogens in wedge mantle peridotite (招待講演). 地球惑星科学連合 2009年大会 (千葉, 2009年5月16日).

(7) 角野浩史, 馬上謙一, 長尾敬介 (2009) 希ガス質量分析を用いた極微量ハロゲンの検出. 第57回質量分析総合討論会 (大阪, 2009年5月15日).

(8) 角野浩史, 水上知行, Wallis S.R., Burgess R. and Ballentine C.J., 東赤石カンラン岩中蛇紋石包有物の水の起源. 変成岩などシンポジウム 2009 (金沢, 2009年3月21日).

(9) Sumino H., Ballentine C.J., Burgess R., Holland G., Mizukami T. and Wallis S.R., Subduction of seawater-derived noble gases and halogens: evidence from wedge mantle peridotite. AGU 2008 Fall Meeting (San Francisco, USA, 2008年12月19日).

(10) 角野浩史, 長尾敬介, 中性子照射により希ガス同位体に変換される各種元素の高感度検出. 質量分析学会同位体比部会 (愛知, 2008年11月5日).

(11) 角野浩史, 長尾敬介, Giese型イオン源による希ガス質量分析計の高感度化. 第56回質量分析総合討論会 (茨城, 2008年5月14日).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

研究代表者個人のホームページ

<http://www.eqchem.s.u-tokyo.ac.jp/~sumino/>

にて、最新の研究成果を紹介している。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

角野 浩史 (SUMINO HIROCHIKA)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号: 90332593

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号: