

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月13日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21684026

研究課題名（和文） レーザー誘起ブレイクダウン分光法による地球内部の超臨界流体の化学組成の直接決定

研究課題名（英文） Determination of the chemical compositions of high-pressure fluids using laser induced breakdown spectroscopy

研究代表者

三部 賢治（MIBE KENJI）

東京大学・地震研究所・助教

研究者番号：10372426

研究成果の概要（和文）：地球内部での物質循環やマグマの生成を理解するため、高温高压下でマグマやフルイドの化学組成を直接決定するための新しい方法の開発を試みた。化学組成の決定には、レーザー誘起ブレイクダウン分光装置を用いた。分析装置の改良を繰り返し、ガラス容器内の水溶液中の元素からのプラズマ信号を得ることに成功した。引き続き、ダイヤモンドアンビルセル内の高温高压状態のサンプルからの信号を得るための研究が進行中である。

研究成果の概要（英文）：New method for determining the chemical composition of fluid and melt under high pressure and high temperature conditions has been developed using laser induced breakdown spectroscopy. Also, the second critical endpoints in the systems peridotite-H<sub>2</sub>O (±CO<sub>2</sub>) and basalt-H<sub>2</sub>O have been investigated using high pressure and high temperature x-ray radiography.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	19,900,000	5,970,000	25,870,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	23,300,000	6,990,000	30,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・固体地球惑星物理学

キーワード：高温高压・レーザー分光・超臨界流体・マグマ・フルイド・ダイヤモンドアンビルセル・水

## 1. 研究開始当初の背景

地球内部の高温高压下では、水はケイ酸塩成分を溶解した超臨界流体として存在し、このような地球内部の超臨界流体は一般にフルイドと呼ばれる。日本列島の様な海洋プレートが大陸プレートの下に沈み込む地域では、含水鉱物の脱水分解反応により生成したフルイドがこの地域でのマグマの生成に重要な役割を果たしていると考えられている。そこで、高温高压下でのフルイドの物理化学的性

質を理解することが、地球内部での物質循環や沈み込み帯のマグマ生成を解明する上で重要となる。

一般に、圧力の増加に伴いマグマ中への水の溶解度は増加し、同時にフルイド中へのケイ酸塩成分の溶解度も急増し、両者の性質は似てくる。そしてある温度圧力条件（第2臨界終端点）以上になるとついには含水マグマとフルイドの区別が無くなり、完全に混和した1相になる。これまで本研究代表者達が開発

した方法により、地球内部物質についてのこの臨界条件が徐々に明らかになりつつある状況にあったが、高温高压下のマグマやフルイドの化学組成については未だ不明な点が多かった。

研究開始当初の時点においてフルイドの化学組成を決める場合、主に高温高压実験により合成した試料を常温常圧に急冷回収して組成分析が行われていた。しかし、高温高压下で様々な成分を溶解するフルイドは、急冷時に「アルカリ成分を含んだ液体の水+ガラス+急冷結晶」といった複数の相に分離し、高温高压状態での真のフルイドの化学組成を決めることは容易ではない。最近では、外熱式ダイヤモンドアンビル装置内の高温高压下のサンプルの化学組成を、シンクロトロン放射光を用いた蛍光 X 線分析 (S-XRF) や粒子励起 X 線分析 (PIXE) を用いて、急冷せずに直接測定することも試みられていた。しかし、S-XRF や PIXE を行うには大きな加速器施設が必要であり、各ユーザーのビームラインの使用時間も限られるために十分な研究は進んでおらず、急冷実験の結果との間には大きな矛盾が見られる。そこで、実験室レベルで行える方法による高温高压状態のサンプルの化学組成の直接決定が可能な新しい分析手法の開発が望まれていた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) という分析方法を使用し、ダイヤモンドアンビルセル内の高温高压下のマグマやフルイドの化学組成の直接決定を試みることである。同時に、ペリドタイト+H<sub>2</sub>O(+CO<sub>2</sub>)や玄武岩+H<sub>2</sub>O 系等における地球内部の主要な岩石プラス揮発性物質という系において、第 2 臨界終端点の温度圧力条件の決定を行う。それらの実験結果をふまえて、地球内部でのマグマの生成や物質循環を理解することを目的とする。

## 3. 研究の方法

ダイヤモンドアンビルセル内の高温高压状態のサンプルにパルスレーザーを照射し、サンプルの一部をプラズマ化する。そのプラズマ光のスペクトルを観測することにより、サンプルの高温高压状態のサンプルの化学組成を決定する。第 2 臨界終端点を決定する実験では、西播磨の大型放射光施設 (スプリングエイト) での高温高压ラジオグラフィ法を用いた。

フルイドの化学組成決定に使用する LIBS 装置は、ダブルのパルスレーザー、分光器、ゲート機能付きのイメージインテンシファイヤ CCD 検出器及び、光学系から成る。パルスレーザーをサンプルに照射するとサンプルの微小領域がプラズマ化されて発光し、その

発光スペクトルにはサンプル中の元素固有の波長の光が放出される。この時、元素固有の光と同時に、周囲の高温サンプルからの黒体放射等により連続波長成分であるバックグラウンド光が伴う。パルスレーザー照射直後に光を観測すると、バックグラウンドとしての放射が強く、目的の元素からの信号が埋もれてしまう。一方、パルスレーザー照射後ある程度時間が経った後に観測するとバックグラウンドは低下するが、目的の元素固有の光の強度は高いままとする。そこで、パルスレーザーの照射と CCD 検出器は動作の時間同期を厳密に制御して、目的の信号を観測するのに最適な条件を探していく必要がある。

## 4. 研究成果

第 2 臨界終端点の決定は、西播磨の大型放射光施設 (スプリングエイト) を用いて行われた。高温高压 X 線ラジオグラフィ法をにより含水メルトとフルイドの安定領域を調べ、玄武岩+水系における第 2 臨界終端点を決定することに成功した。また、急冷回収したサンプル中の含水メルトとフルイドの主成分化学組成を電子線マイクロプローブにより決定し、含水メルトは玄武岩的の化学組成であり、それと共存するフルイドの化学組成は高マグネシアデイサイトであることを発見した。これらの結果は沈み込み帯のスラブからの脱水やスラブ溶融、マントルウェッジでのマグマの生成等を議論する上で重要であり、成果はアメリカ科学アカデミー紀要に発表された。

レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) に関する研究では、まず始めに必要なスペックの装置を用意し、固体の岩石サンプルからのプラズマ信号を得ることを試みた。レーザーと CCD の時間制御を試行錯誤の上に適切な条件を探した。その結果、それぞれの主要元素からのプラズマ信号は容易に得られ、装置のセッティングはうまくいった。しかし、当初の装置のままでは、得られる信号の強度の再現性があまり良く無かった。そこでレーザーの光路に時間 (タイミング) 制御可能なシャッターを取り付け、入射レーザー光を安定させることによりサンプルからのプラズマ信号の再現性を改善することに成功した。固体サンプル次に、本来の目的である液体サンプルからのプラズマ信号の取得に挑戦した。液体サンプルは固体サンプルと比較してサンプルをプラズマ化させるのが難しいことが知られている。これは入射レーザーをシングルではなく、ダブルレーザーで短時間の間に 2 発のパルスレーザーを打ち込むことで液体をプラズマ化しやすいことが過去の研究で報告されているため、本研究でもダブルレーザーを用いた。最終的には高温高压状態

の液体サンプルからのプラズマ信号を得ることが目標であるが、まずは常温常圧のガラス容器内に封入した溶液サンプルにパルスレーザーを照射し、ここでも固体サンプルの時と同様に、レーザー照射と CCD の観測タイミングの時間制御について試行錯誤を繰り返した結果、溶液中の元素からのプラズマ信号を得ることに成功した。

そして現在、ダイヤモンドアンビルセル内の高温高圧状態のサンプルからの信号を得るための最終目標を目指した研究が進行中である。このためにはまず、ダイヤモンドアンビルセルをレーザー誘起ブレイクダウン分光装置に応用するための改良が必要である。セルの改良はほぼ終え、実際にダイヤモンドアンビルセル内に溶液サンプルを入れ、サンプルからのプラズマ信号を取得するための研究が続けられている。

#### 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 8 件)

① T. Kawamoto, M. Kanzaki, K. Mibe, K. N. Matsukage, S. Ono, Separation of supercritical slab-fluids to form aqueous fluid and melt composition in subduction zone, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 109 (46), 18695-700. doi: 10.1073/pnas.1207687109. 2012. 査読有

② S-K. Lee, Y-S. Yi, G. D. Cody, K. Mibe, Y. Fei, and B. O. Mysen, Effect of Network Polymerization on the Pressure-Induced Structural Changes in Sodium Aluminosilicate Glasses and Melts:  $^{27}\text{Al}$  and  $^{17}\text{O}$  Solid-State NMR Study, J. Phys. Chem. C, 116 (3), 2183-2191, doi: 10.1021/jp206765s, 2012. 査読有

③ Ono, S. and K. Mibe, Determination of the phase boundary of the ferroelastic rutile to  $\text{CaCl}_2$  transition in  $\text{RuO}_2$  using in situ high-pressure and high-temperature Raman spectroscopy, Physical Review B, 84, 5, 054114, doi: 10.1103/PhysRevB.84.054114. 2011. 査読有

④ Mibe, K., T. Kawamoto, K. N. Matsukage, Y. Fei and S. Ono, Slab melting versus slab dehydration in subduction-zone magmatism, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 108, 20, 8177-8182, doi: 10.1073/pnas.1010968108, 2011. 査読有

⑤ Mibe, K. and S. Ono, Electrical conductivity of  $\text{MgCO}_3$  at high pressures and high temperatures, Physica B, 406, 10, 2018-2020, doi:10.1016/j.physb.2011.03.009, 2011.

査読有

⑥ Reynard, B., K. Mibe and B. Van de Moortèle, Electrical conductivity of the serpentinised mantle and fluid flow in subduction zones, Earth Planet. Sci. Lett., 307, 3-4, 387-394, doi:10.1016/j.epsl.2011.05.013, 2011. 査読有

⑦ K. Mibe, I-M. Chou, A. J. Anderson, R. A. Mayanovic and W. A. Bassett, The speciation of aqueous zinc(II) bromide solutions to 500 degC and 900 MPa determined using Raman spectroscopy, Chem. Geol., 259, 48-53, doi:10.1016/j.chemgeo.2008.08.014, 2009. 査読有

⑧ T. Yoshino, D. Yamazaki and K. Mibe, Well-wetted olivine grain boundaries in partially molten peridotite in the asthenosphere, Earth Planet. Sci. Lett., 283, 167-173, doi:10.1016/j.epsl.2009.04.007, 2009. 査読有

[学会発表] (計 12 件)

① Mibe K., T. Kawamoto, and S. Ono, Chemical compositions of aqueous fluid, silicate melt, and supercritical fluid in the vicinity of the second critical endpoint in the system peridotite- $\text{H}_2\text{O}$ . AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, 2012.

② Mibe, K. and S. Ono, Electrical conductivity measurement of  $\text{MgCO}_3$  up to 6 GPa and 1000 K. EGU General Assembly 2012, Vienna, Austria.

③ Urakawa, S., S. Kohara, K. Funakoshi, K. Mibe, and T. Kikegawa, X-ray diffraction study of hydrous  $\text{SiO}_2$  glass under pressure, IUCr Commission on High Pressure 2012 Meeting, Mito, Japan.

④ 浦川 啓, 小原真司, 舟越賢一, 三部賢治, 亀卦川卓美. 含水石英ガラスの構造: 圧力に対する応答. 日本鉱物科学会年会 2012, 京都, 2012.

⑤ 浦川 啓, 小原真司, 舟越賢一, 三部賢治, 含水石英ガラスの構造, 日本地球惑星科学連合 2012 年大会, 幕張メッセ (千葉), 2012.

⑥ Mibe K., Second critical endpoints and their bearing on subduction zone magmatism. AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, 2011.

⑦ 浦川 啓, 神崎正美, 小原真司, 舟越賢一, 三部賢治, 含水石英ガラスの構造: X 線回折実験の結果日本鉱物科学会年会講演要旨集 2011, 水戸.

⑧ 三部賢治, マントル深部流体の実態と挙動, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 幕張メッセ (千葉), 2010.

⑨三部賢治, 川本竜彦, 小野重明, ペリドタイト-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系の第 2 臨界端点について, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 幕張メッセ (千葉), 2010.

⑩Mibe, K., T. Kawamoto, and S. Ono, Effect of CO<sub>2</sub> on the Second Critical Endpoint in the System Peridotite-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, 2009.

⑪三部賢治, I-M. Chou, A. J. Anderson, R. A. Mayanovic, and W. A. Bassett, 高温高压その場ラマン分光法による地殻流体中の化学種の推定. 日本地球惑星科学連合 2009 年大会, 幕張メッセ (千葉), 2009.

⑫三部賢治, I-M. Chou, and W. A. Bassett, 高温高压その場ラマン分光法による沈み込み帯流体の構造に関する研究, 日本地球惑星科学連合 2009 年大会, 幕張メッセ (千葉), 2009.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三部 賢治 (MIBE KENJI)  
東京大学・地震研究所・助教  
研究者番号: 10372426

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし