

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：82706

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25610160

研究課題名(和文)メルト包有物の硫黄化学形態による島弧マグマの酸化還元状態の見積もり

研究課題名(英文)Redox state of arc magma, inferred from sulfur speciations of melt inclusions

研究代表者

清水 健二(Shimizu, Kenji)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知コア研究所・技術研究員

研究者番号：30420491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：地球内部の酸化還元状態は物性や元素の挙動に大きな影響を及ぼす。表層物質が地球内部へと供給される唯一の場である沈み込み帯近傍のマントル(ウェッジマントル)でのその見積もりは地球内部の物質大循環を解明する上で必要不可欠であるがコンセンサスは得られていなかった。そこで島弧火山岩に含まれる鉱物の中の初生的な情報を保持するメルト包有物についての硫黄の化学形態(酸化還元状態に応じて敏感に変化)を放射光施設SPRING-8で分析し、ウェッジマントルの酸化還元状態を見積もった。その結果、ウェッジマントルは酸化していることを明らかにした。今後、沈み込み帯での元素濃集過程などに制約を与えられることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：Redox state of the Earth's interior influences on its physical properties and redox sensitive elements (e.g. chalcophiles, siderophiles). Redox state of mantle beneath a subduction zone (wedge mantle), which is the only place where the material on the surface is brought to the deep mantle, is essential to understand the global material cycles, but its estimation is highly controversial. In order to evaluate redox state of wedge mantle, we analyzed sulfur speciation (highly sensitive to redox state) of primitive melt inclusions within Cr-spinel from arc volcanic rocks by soft X-ray microbeam at SPRING-8. As a result, we indicate that wedge mantle is oxidized. We expect that we are able to constrain the element enrichment processes at subduction zone.

研究分野：地球化学

キーワード：島弧火山岩 酸化還元状態 メルト包有物 硫黄化学形態

1. 研究開始当初の背景

マンツルの酸化還元状態は、マンツル物質の物性や元素の挙動に大きな影響を及ぼす。特に堆積物や海洋・大陸地殻などの地球表層物質が地球深部へと供給される唯一の場であるプレート沈み込み帯近傍マンツル(ウェッジマンツル)の酸化還元状態の見積もりは、地球内部の物質大循環を解明する上で必要不可欠である。しかしながらウェッジマンツルの酸化還元状態は、未だに決定的な証拠がなく、論争が絶えない。その原因は、用いる試料と手法の両方に問題が含まれるためである。マンツルの酸化還元状態の見積もりにはマンツルが部分熔融して形成された火山岩を用いるが、その多くは、二次的な影響(脱ガス、結晶分化、変質、変成作用など)によりオリジナルの情報が失われている可能性がある。近年では島弧火山岩の全岩化学組成からウェッジマンツルの酸化還元状態は通常の上部マンツルと変わらないという研究例がある(Lee et al., 2010; Lee et al., 2012, など)。また、島弧火山ガラスや晶出した鉱物(主にかんらん石)に取り込まれた微量なマグマ(メルト包有物)の鉄の2価/3価比をX線吸収微細構造(XAFS)により決定し、ウェッジマンツルを酸化的であるという研究例(Kelley & Cottrell, 2009など)もあるが、メルト中の鉄は+2価から+3価に変わると酸素分圧の変化を15桁ほど必要とするので(図1)、高精度で分析してもマグマ中の酸素分圧の正確な見積もりは困難であった。

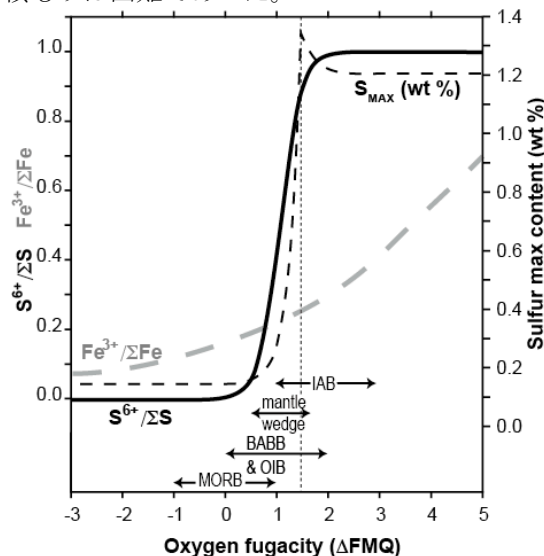


図1 酸素分圧に対する玄武岩中の硫黄価数の割合(黒実線)、鉄価数の割合(灰破線)と硫黄飽和濃度(黒点線)。Jugo et al. (2010) 及び Cottrell et al. (2009) に基づく。

一方、最近の研究において、火山ガラス中の硫黄の化学形態はその酸素雰囲気を見積もるのに非常に有効である可能性が示唆

されている(Jugo et al., GCA, 2010)。珪酸塩メルト中の硫黄の価数は狭い範囲の酸素雰囲気(およそ2桁の酸素分圧変化)で S^{2-} から S^{6+} に急激に変化し、それに伴い硫黄飽和濃度も大きく変化する(図1)。地球上の火山岩のほとんどはこの酸素雰囲気の中に存在すると考えられるため、メルト中の $S_{6+}/\Sigma S$ (全硫黄に対する6価硫黄の割合)を測れば酸素雰囲気は正確に見積もれる可能性が高い。ただし、硫黄は揮発性元素なので地表や海底噴出時にマグマから SO_2 や H_2S として脱ガスし、その $S^{6+}/\Sigma S$ は酸素雰囲気と共に大きく変わってしまう可能性があるため、これまでの研究で用いられている火山ガラスでは十分に信頼できるデータが得られない。

2. 研究の目的

本研究では島弧火山岩のクロムスピネルに含まれるメルト包有物の硫黄の化学形態を軟X線マイクロビームで分析し、 $S_{6+}/\Sigma S$ から島弧マグマの酸化還元状態を正確に見積もり、ウェッジマンツル内での元素の挙動や島弧マグマの生成メカニズムを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

研究代表者は、クロムスピネルという鉱物中に存在する微量なメルト包有物に着目した。クロムスピネルは結晶分化の早期に晶出する密な鉱物であり、そこに取り込まれたメルト包有物は二次的な影響を受けにくいため、マンツルの酸化還元状態をそのまま保存した最適な試料といえる。しかし、火山岩には極微量しか含まれておらず、サイズも小さく不透明鉱物であることから、メルト包有物の研究においてこれまで注目されてこなかった。一方、研究代表者は、これまでにクロムスピネルの効率的な回収法を確立し、沈み込み帯形成の異なるステージにおいて生成された2種類の島弧火山岩に含まれるクロムスピネル中のメルト包有物の研究を行ってきた。島弧形成初期に噴出するボニナイトと島弧成熟期に噴出したソレアイトである。両者には例えば硫黄濃度に大きな違いがあり(図2)、沈み込み帯形成の一連の過程において、ウェッジマンツルの組成が大きく変化したことが示唆される。これらの試料に対して軟X線マイクロビームを用いたXAFS法を適用し、島弧マグマの酸化還元状態に関する直接的な証拠を得ることを目指す。

本研究には世界で唯一高輝度かつ微量な硫黄の化学状態の局所分析可能なビームラ

イン(SPring-8 BL27SU)の使用が必要であり、補助事業期間の3年間で合計250時間以上獲得した。本ビームラインは従来、イメージング(マッピング)に特化していて、メルト包有物のような微小領域分析は向いておらず、分析場所の特定には多くの時間を要し、効率的ではなかった。研究代表者が座標変換や即座にマッピングの図を描けるようなプログラムを本ビームライン用に開発し、迅速に微小領域分析箇所を特定できるようになり、多くのデータ取得が可能となった。

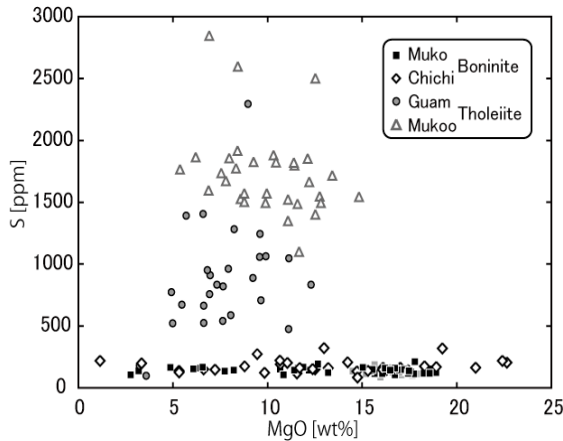


図2 島弧火山岩(Muko:聳島、Chichi:父島、Guam:グアム、Mukoo:向島)のクロムスピネル中のボニナイト質、ソレイト質メルト包有物のMgOと硫黄濃度の関係。より未脱ガスで初生メルトに近い本研究の分析対象試料。

4. 研究成果

島弧火山に含まれるクロムスピネル中のメルト包有物以外に、脱ガス効果の最小限である深海底で採取した中央海嶺玄武岩ガラス、海山の玄武岩ガラスなどの硫黄化学状態も合わせて分析を行った(図3)。

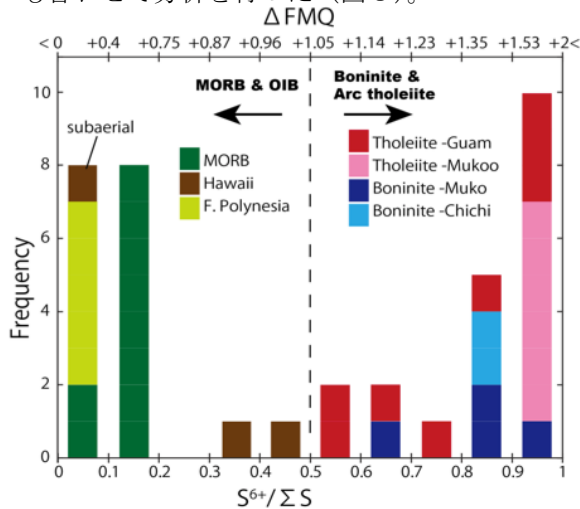


図3 火山ガラス及びメルト包有物の硫黄価数割合の頻度分布。島弧のメルト包有物は上部マンツルの酸素分圧(ΔFMQ±1)よりも優位に高く、酸化的なウェッジマンツルを示唆する。

上部マンツルの酸素分圧を反映すると考えられる中央海嶺玄武岩ガラスの全硫黄に対する6価硫黄の割合と比べ、沈み込み帯のウェッジマンツルを反映する初生的なメルト包有物のそれらは、優位に高く、酸化的事であったことを明らかにした。その結果、注目されている説(島弧マグマの酸素分圧は一般的な上部マンツルのものと変わらず、結晶分化に伴い酸化になるという説で例えばLee et al., 2012)を覆した。さらに沈み込み帯での形成ステージの異なる島弧火山(沈み込み帯形成初期:ボニナイト、定常期:向島ソレイト)のS⁶⁺/ΣSの違いにより、沈み込み帯形成から時間と共にウェッジマンツルの酸素分圧が増加しているという変遷を見出せた。本研究の結果をまとめて国内外の学会にて発表した。現在は一流誌に投稿するため論文を執筆中である。

本研究過程で確立した分析・解析手法は、マンツルの酸化還元状態を見積もるのに有効であることを示せた。現在は地球の試料のみならず、火星隕石にも応用し、火星表層酸化過程を解明すべく、共同研究をはじめている。

<引用文献>

- Cottrell, E., Kelley, K.A., Lanzirrotti, A., and Fischer, R.A., 2009, High-precision determination of iron oxidation state in silicate glasses using XANES: *Chemical Geology*, v. 268, p. 167-179
- Jugo, P.J., Wilke, M., and Botcharnikov, R.E., 2010, Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 5926-5938
- Kelley, K.A., and Cottrell, E., 2009, Water and the Oxidation State of Subduction Zone Magmas: *Science*, v. 325, p. 605-607.
- Lee, C.T.A., Luffi, P., Chin, E.J., Bouchet, R., Dasgupta, R., Morton, D.M., Le Roux, V., Yin, Q.Z., and Jin, D., 2012, Copper Systematics in Arc Magmas and Implications for Crust-Mantle Differentiation: *Science*, v. 336, p. 64-68.
- Lee, C.T.A., Luffi, P., Le Roux, V., Dasgupta, R., Albarede, F., and Leeman, W.P., 2010, The redox state of arc mantle using Zn/Fe systematics: *Nature*, v. 468, p. 681-685.

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 Shibuya, T., Yoshizaki, M., Sato, M., Shimizu, K., Nakamura, K., Omori, S.,

- Suzuki, K., Takai, K., Tsunakawa, H., Maruyama, S., Hydrogen-rich hydrothermal environments in the Hadean ocean inferred from serpentinization of komatiites at 300 °C and 500 bar, *Progress in Earth and Planetary Science*, 査読有, 2:46, p1-11, 2015, doi: 10.1186/s40645-015-0076-z
- ② Shimizu, K., Sano, T., Tejada, M.L., Hyodo, H., Sato, K., Suzuki, K., Chang, Q., Nakanishi, M., Alkalic magmatism in the Lyra Basin: A missing link in the late-stage evolution of the Ontong Java Plateau. The Origin Evolution, and Environmental Impact of Oceanic Large igneous Provinces, *Geological Society of America Special Paper*, 査読有, 511, p233-249, 2015, doi: 10.1130/2015.2511(13)
- ③ Tejada, M.L., Shimizu, K., Suzuki, K., Hanyu, T., Sano, T., Nakanishi, M., Ishikawa, A., Chang, Q., Miyazaki, T., Hirahara, Y., Takahashi, T., Nakai, S. Are Ontong Java Plateau and Lyra Basin related?: Isotopic evidence from frocks dredged during R/V Kairei cruise KR06-16. The Origin Evolution, and Environmental Impact of Oceanic Large igneous Provinces, *Geological Society of America Special Paper*, 査読有, 511, p251-269, 2015, doi: 10.1130/2015.2511(14)
- ④ Hanyu, T., Shimizu, K., Sano, T. Noble gas evidence for the presence of recycled material in magma sources of Shatsky Rise. The Origin Evolution, and Environmental Impact of Oceanic Large igneous Provinces, *Geological Society of America Special Paper*, 査読有, 511, p57-67, 2015, doi: 10.1130/2015.2511(03)
- ⑤ Miyoshi, M., Sano, T., Shimizu, K., Delacour, A., Hasenaka, T., Mori, Y., Fukuoka, T. Boron and chlorine contents of basalts from Shatsky Rise, IODP Expedition 324: Implications for the alteration of oceanic plateaus. The Origin Evolution, and Environmental Impact of Oceanic Large igneous Provinces, *Geological Society of America Special Paper*, 査読有, 511, p69-84, 2015, doi: 10.1130/2015.2511(04)
- ⑥ Shimizu, K., Suzuki, K., Saitoh, M., Konno, U., Kawagucci, S., Ueno, Y. Simultaneous determinations of fluorine, chlorine and sulfur in rock samples by ion chromatography combined with pyrohydrolysis. *Geochemical Journal*, 査読有, 49, p113-124, 2015, doi: 10.2343/geochemj.2.0338
- ⑦ Shimizu, K., Shimizu, N., Sano, T., Matsubara, N. and Sager, W. Paleo-elevation and subsidence of ~145 Ma Shatsky Rise inferred from CO₂ and H₂O in fresh volcanic glass. *Earth and Planetary Science Letters*, 査読有, 383, p37-44. 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2013.09.023>
- ⑧ Prytulak, J., Nielsen, S., Ionov, D., Halliday, A., Harvey, J., Kelley, K., Niu, Y., Peate, D., Shimizu, K., Sims, K., The Stable vanadium isotope composition of the mantle and mafic lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, 査読有, 365, p177-189. 2013, doi:10.1016/j.epsl.2013.01.010
- [学会発表] (計 5件)
- ① 清水 健二、伊藤元雄、浜田盛久、高橋栄一、NanoSIMS による火山ガラス中の揮発性物質の分析法-標準試料の作成、値付けを含めた開発、2015 年度日本地球化学会、平成 27 年 9 月 16 日、横浜国立大学 (神奈川県・横浜市)
- ② Shimizu, K., Michibayashi, K., Sakuyama, T., Python, M., IODP Exp.352 Scientists Overview of IODP Expedition 352: Testing subduction initiation and ophiolite models by drilling the outer IBM fore-arcs、日本地球惑星科学連合 2015 年大会、平成 27 年 5 月 27 日、幕張メッセ (千葉県・千葉市)
- ③ Shimizu, K., Kashiwabara, T., Tamenori, Y., Oxidation state of magmas at an immature subduction zone -inferred from sulfur speciation of boninitic and tholeiitic melt inclusions-. 2014 Goldschmidt Conference, 平成 26 年 6 月 10 日、サクラメント (アメリカ合衆国)
- ④ 清水 健二、柏原 輝彦、為則 雄祐、メルト包有物の硫黄化学状態から見た島弧初生マグマの酸素分圧 2014 年度日本地球惑星科学連合大会、平成 26 年 5 月 2 日、パンフィコ横浜 (神奈川県・横浜市)
- ⑤ Shimizu, K., Shimizu, N., Volatile Behavior in an Immature Subduction Zone Inferred from Boninitic Melt Inclusions in Cr-Spinel. 2013 Goldschmidt Conference, 平成 25 年 8 月 27 日、フィレンツェ (イタリア)
- [産業財産権]
- 出願状況 (計 1 件)
- 名称: 仕上研磨用定盤、仕上研磨装置
- 発明者: 清水 健二
- 権利者: 国立研究開発法人海洋研究開発機構
- 種類: 特許
- 番号: 特願 2016-026048
- 出願年月日平成 28 年 2 月 15 日
- 国内外の別: 国内
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
- 清水 健二 (Shimizu, Kenji)
- 国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知コア研究所・技術研究員
- 研究者番号: 30420491