

超高压地球化学：地球中心核の化学進化

High-pressure Experimental Geochemistry :
Elemental Distribution of Trace-siderophile Elements
within the Earth's Core

平田 岳史 (HIRATA TAKAFUMI)

京都大学・大学院理学研究科・教授



研究の概要

46億年にわたる地球の形成と進化を理解する上で、最も根本的かつ重要な未解決問題の一つに「地球中心核」の形成がある。本研究は、世界最高レベルの超高压実験および次世代超高感度元素分析技術を駆使して、地球中心部での元素の特性と分配挙動と、そしてその地球進化に与える影響を実験的かつ定量的に調べている。

研究分野：数物系科学

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：同位体・放射年代、超高压分配実験、非古典的安定同位体地球化学

1. 研究開始当初の背景

46億年にわたる地球の進化過程において地球中心核の形成は最も基盤的かつ重要な未解決課題の一つである。精密かつ系統的元素分配実験に基づいた地球化学的知見は、この未解決課題に対して最も厳密な制約条件となる。地球中心核の形成過程を調べるには、100GPaを越える「超高压発生技術」と、10ミクロン以下の微小領域から正確な微量元素情報を引き出す「超微量元素分析技術」が不可欠である。研究開始当時は、その何れもが達成されておらず、それ自体が学術研究の到達目標になり得た。分担研究者である廣瀬らはダイヤモンドを用いた超高压発生技術で世界の先導的立場を築いており、研究代表者である平田は、超短パルスレーザープラズマ質量分析法を用いた全く新しい化学分析手法の開発を進めていた。こうした持続的かつ協力的な開発を通じて「地球中心核の地球化学」を推進する技術基盤および研究推進体制が構築できつつあった。

2. 研究の目的

本研究では地球中心核における元素分配実験という研究課題を目的に、その学術推進に必要な局所領域の超微量元素分析法の開発を行う。具体的な研究目標は、10ミクロン領域から濃度ppmレベルの白金族元素（親鉄性元素）の高感度局所分析法の開発を行い、親鉄性元素の分配挙動（超高压条件下での熔融相と固相間での分配係数の決定）とその圧力依存性（常圧から150GPa程度）を詳細に調べる。

元素の分配挙動の圧力依存性を調べることで、マントル最下部の化学組成や、地球中心核の内核-外核の化学組成に関する基礎的制約条件が取得でき、将来的な新学問体制の創成が期待できる。本研究は地球中心核の形成という学術応用的研究の推進を通じて、10年後まで持続可能な世界最高レベルの分析体制の構築を目指す。

3. 研究の方法

超高压発生には改良型ダイヤモンドアンビルセル（DAC）を用いる。研究分担者である広瀬らは、DACを用いた超高压発生技術に関しては世界の先導的立場にある。超高压実験できる試料サイズが小さいため、試料中の微量元素分析にはレーザーアブレーション試料サンプリング法を組み合わせたプラズマ質量分析法を用いる。本研究では、最先端の超短パルスレーザー装置のレーザー光集光系を改良するとともに、試料分析室の形状を超高压試料に最適化し、さらに次世代プラズマ質量分析計（本研究により導入）のイオン検出器を改良することで、微小サイズ（15ミクロン以下）の金属質試料から、正確な微量元素データを引き出す分析体制の構築を進めてきた。

4. これまでの成果

本研究では、地球中心核の化学進化という人類未到領域（高压高温条件）での元素分配・物性挙動を調べることを目的に世界最高性能の超高压発生技術と超微量元素分析法の開発を進めてきた。超高压発生法に関しては、研

究分担者である広瀬らの研究グループがダイヤモンドの形状に改良を加えることで世界最高の超高压発生 (350GPa以上) に成功している (Tateno et al., 2010)。この圧力は、地球中心核の圧力に相当しており、本研究で行う地球中心核における元素分配実験には十分な圧力である。一方で超微量元素分析法に関しては、超短パルスレーザー (フェムト秒レーザー) 装置のレーザー波長の変換、レーザー集光特性の改善、さらには生成したエアロゾルの輸送効率の改善を通じて、分析性能の向上を図ってきた。本研究を通じて開発したレーザー装置は、様々な研究分野でその分析性能の高さ、拡張性の広さが認められ、これまでに国内3箇所の大学・研究機関に導入されている。さらに、本研究を通じて導入した次世代磁場型プラズマ質量分析計についても装置改造を進めており、超微量元素分析に向けた高感度化やイオン検出器の広ダイナミックレンジ化を図った。これにより研究目標としていた分析領域5~10ミクロンの空間分解能が達成でき、試料分析体制はほぼ整った。また万が一十分な試料サイズが得られず、直接分析が困難な場合に対しては、試料の複数のポイントを同時にレーザー照射し試料回収率を大幅に改善できるガルバノ光学系の開発 (Yokoyama et al., 2011) や、世界初となる積分型サンプリング技術「液中アブレーション法」(Okabayashi et al., 2011) などバックアップ技術の実用化も並行して進めてきた。高压実験については、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた試験的分配実験を開始している。現時点では30~90GPa程度の圧力条件下で10元素程度の分配係数の決定とその圧力依存性に対して基礎的知見が得られつつある。さらに本研究で研究対象となる元素を含んだ均質な金属標準物質の合成作業も完了している。この試料を高压実験に応用することで、国際的評価に耐えうる信頼性の高い元素分配データが得られる。

5. 今後の計画

現時点では、5ミクロン領域からの超微量元素分析法の実用化が図れている。しかし、今後の実験では、さらに発生圧力を高めた超高压条件下では、さらに小さな領域からの元素分析が不可欠となる。本研究では、レーザー装置の改良を続けることで、レーザービーム径をさらに2ミクロン程度にまで絞り込むとともに、プラズマ質量分析計の元素検出感度のさらなる改善、実験室環境からの汚染の低減 (世界初のガス置換汚染排除装置の導入を予定) を図り、目標となる地球中心核条件での元素分配データの取得を目指す。また、元素分配係数の圧力依存性だけでなく、鉄の同位体分別効果の圧力依存性に関しても新たな知見を得る予定である。元素分配および鉄同位体組成変化を組み合わせることで、惑星

間での中心核の形成過程の違いなどに関する新しい地球化学的知見が引き出せる。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)
- Manabu Nishizawa, Hiroki Yamamoto, Yuichiro Ueno, Subaru Tsuruoka, Takazo Shibuya, Yusuke Sawaki, Shinji Yamamoto, Yoshiaki Kon, Kouki Kitajima, Tsuyoshi Komiya, Shigenori Maruyama, **Takafumi Hirata** (2010) Grain-scale Iron isotopic distribution of pyrite from Precambrian shallow marine carbonate revealed by femtosecond laser ablation multi-collector ICP-MS technique: Potential proxy for the redox state of ancient seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 74, 2760-2778.
- Tsuyoshi Iizuka, Shun'ichi Nakai, Yu Vin Sahoo, Asako Takamasa, **Takafumi Hirata**, Shigenori Maruyama (2010) The tungsten isotopic composition of Eoarchean rocks: Implications for early silicate differentiation and core-mantle interaction on Earth, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 291, 189-200.
- Satoki Okabayashi, Takaomi D. Yokoyama, Yoshiaki Kon, Shinji Yamamoto, Tetsuya Yokoyama and **Takafumi Hirata** (2011) Evaluation of Laser Ablation in Liquid (LAL) technique as a new sampling technique for elemental and isotopic analysis using ICP-mass spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 26, 1393-1400.
- Kei Ikehata, Kenji Notsu, and **Takafumi Hirata** (2011) Copper Isotope Characteristics of Copper-Rich Minerals from Besshi-Type Volcanogenic Massive Sulfide Deposits, Japan, Determined Using a Femtosecond LA-MC-ICP-MS, *Economic Geology*, 106, 307-316.
- Takaomi D. YOKOYAMA, Toshihiro Suzuki, Yoshiaki Kon, **Takafumi Hirata**, Determinations of REE Abundance and U-Pb age of Zircons using Multispot Laser Ablation-ICP-Mass Spectrometry (2011) *Analytical Chemistry*, 83, 8892-8899.
- Ozawa, H., **Hirose, K.**, Ishii, H., Hiraoka, N., Ohishi, Y., Seto, Y., Spin crossover, structural change, and metallization in FeO with NiAs-type structure (2011) *Physical Review B*, 84, 134417.
- Komabayashi, T., **Hirose, K.**, Ohishi, Y., In-situ X-ray diffraction measurements of the fcc-hcp phase transition boundary of an Fe-Ni alloy in an internally-heated diamond anvil cell (2012) *Physics and Chemistry of Minerals*, 39, 329-338, doi: 10.1007/s00269-012-0490-3.

ホームページ等

<http://www.kueps.kyoto-u.ac.jp/~web-geochem/Home.html>