

論文の内容の要旨

論文題目 Geochemical cycles of volatile elements in surface environment of the Earth
(地球表層における揮発性元素の物質循環)

氏 名 鹿児島 渉悟

地球の大気と海洋は、火山活動を通じて固体地球内部から放出される揮発性元素が蓄積することで形成したと考えられる。硫黄と炭素は火山ガスの主成分で SO_2 , H_2S , CO_2 , CH_4 など多様な化学形態で地球表層へと放出されており、大気と海洋の化学を支配している。そのため硫黄、炭素のマントルからのフラックスを決定することは、地球表層環境の進化過程の解明および火山活動が環境へ与える影響の評価を行う上で重要である。またハロゲンも地球表層に多様な化学形態で存在する元素であり、大気と海洋の進化を考える上でそれらのフラックスは重要である。硫黄、ハロゲンの中央海嶺におけるフラックスは、主に海洋地殻中の元素濃度と海洋地殻の生産速度とを掛け合わせることで推定されてきた。それは海洋地殻中の元素がすべて海洋中へと放出されることを仮定したフラックスであり、過大評価であると考えられる。本研究では中央海嶺玄武岩ガラスの気泡に含まれるような海洋中へと放出されやすい成分に着目し、さらにマントルからのフラックスがよく分かっている ^3He で規格化することによって、上部マントルから海洋へと放出される硫黄、炭素、ハロゲンのフラックスを推定した。加えて、中央海嶺のデータから上部マントル由来の揮発性元素組成を決定することで、火山ガスにおけるマントルとその他の成分の混合率を計算し、沈み込み帯からのマントルフラックスを推定した。本博士論文は4つの章からなる。第1章は序論であり、地球の表層環境進化史および脱ガス史を解明する上で、現在のマントルから地球表層への揮発性元素のフラックスが重要であることを指摘し、第2章と第3章の方向性について言及した。第2章では硫黄と炭素の海嶺フラックスを ^3He で規格化して決定し、それらを基に全球物質循環を議論した。第3章ではハロゲンの海嶺フラックスを ^3He で規格化することで決定し、それらを基に全球物質循環を議論した。第4章は結論であり、本論文の総括と今後の課題および研究の方向性について言及した。各章の概要は以下の通りである。

第1章では序論として揮発性元素の物質循環に関する研究の背景についてまとめ、フラックスの推定に関する問題点と解決策を提示した。地球の大気と海洋は火山活動を通じて固体地球内部から放出される水や、硫黄、炭素、ハロゲンなどの揮発性元素が蓄積することによって形成した。そのため、揮発性元素の地球表層における挙動と脱ガス史を調べることは、表層環境の進化を紐解く上で必要であり、特に現在のマントルから地

球表層への物質フラックスは重要な知見である。揮発性元素のマンテルからのフラックスと地球表層における存在量とを比較することで、地球表層におけるそれらの滞留時間を決定可能であり、滞留時間と地球年齢とを比較することで脱ガス史について制約条件が与えられる。滞留時間が地球の形成年齢の 45.4 億年よりも長い場合、過去のマンテルフラックスは現在よりも高くなり、アルゴンと同様のカタストロフィックな脱ガス史が示唆される。地球上の火山活動の大部分は中央海嶺で起こるため、それによる硫黄、炭素、ハロゲンのフラックスは重要であり、物質循環が明瞭な他の揮発性元素を基準に用いることで精密に海嶺フラックスを決定する必要がある。本研究では地球表層におけるフラックスが良く決まっている ^3He に対して規格化することで、第 2 章では硫黄と炭素の物質循環を、第 3 章ではハロゲンの物質循環を議論した。

第 2 章では、硫黄と炭素の上部マンテルからのフラックスと全球的な物質循環について着目した。中央海嶺における硫黄のフラックスを推定するために、東太平洋海膨、大西洋中央海嶺、中央インド洋海嶺上の 8 か所で採取された中央海嶺玄武岩の急冷ガラス試料を分析した。近年、我々が確立した、凍結したアルカリ溶液と一緒にガラスを破砕する手法を適用し、ガラスの気泡に含まれる硫黄とヘリウムの同時抽出を行った。硫黄はアルカリ溶液中に抽出されイオンクロマトグラフィーで、ヘリウム同位体は希ガス用質量分析計で測定された。この手法の長所は硫黄とヘリウムを同時抽出することによって、硫黄を ^3He に対して規格化することが可能な点にある。これにより、 ^3He フラックスを基準にして硫黄フラックスを制約することができた。炭素のフラックスも ^3He で規格化することで計算された。得られた海嶺フラックスは硫黄、炭素についてそれぞれ $(1.0\pm 0.8)\times 10^{11}$ mol/y, $(1.2\pm 0.4)\times 10^{12}$ mol/y であった。沈み込み帯からの硫黄、炭素のフラックスは、火山ガスに含まれる硫黄、炭素、ヘリウムの組成からそれぞれ $(6.9\pm 1.7)\times 10^{11}$ mol/y, $(2.1\pm 0.5)\times 10^{12}$ mol/y と計算され、ともに中央海嶺からのフラックスよりも高くなった。続いて火山ガスにおける上部マンテル成分と沈み込み物質との混合率を計算したところ、火山ガスに伴って放出される硫黄、炭素に対するマンテル成分の寄与はそれぞれ $(2.9\pm 3.3\text{--}2.4)\%$, $(11.0\pm 6.5\text{--}4.7)\%$ であることが分かった。よって、沈み込み帯における硫黄、炭素のマンテルフラックスはそれぞれ $(2.0\pm 2.3\text{--}1.7)\times 10^{10}$ mol/y, $(2.3\pm 1.5\text{--}1.2)\times 10^{11}$ mol/y となる。硫黄、炭素のマンテルから地球表層へのグローバルフラックスは、中央海嶺フラックスと沈み込み帯におけるマンテル寄与を足し合わせて、それぞれ $(1.2\pm 0.8)\times 10^{11}$ mol/y, $(1.4\pm 0.4)\times 10^{12}$ mol/y と推定された。この C/S フラックス比は 12 ± 8 であり、これらの元素の表層存在度の比に等しい。これは現在地球表層に存在する硫黄、炭素の起源がともに上部マンテルであることを反映している可能性がある。本章で得られた硫黄、炭素の物質循環像を図 1, 2 に示す。

第 3 章では、ハロゲンの上部マンテルからのフラックスと全球的な物質循環について着目した。中央海嶺におけるハロゲンのフラックスを推定するために、東太平洋海膨、大西洋中央海嶺、中央インド洋海嶺上の 8 か所で採取された中央海嶺玄武岩の急冷ガラ

スの気泡に含まれるフッ素、塩素、ヘリウムを硫黄と同様の破碎法を用いて同時抽出した。ハロゲンをアルカリ溶液中に抽出してイオンクロマトグラフィーで、ヘリウムを希ガス用質量分析計で測定することによって、ガラスの気泡に含まれるフッ素、塩素、ヘリウムのデータセットを得た。加えて、中性子を照射することでハロゲンを希ガスに変換して測定する希ガス化法を、同一試料の異なるフラクションに適用することで塩素、臭素、ヨウ素のデータを得た。これらのデータを組み合わせることで、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の ^3He に対する濃度比を決定してフラックスの制約を行った。得られたハロゲンの中央海嶺からのフラックスは、いずれも沈み込み帯から火山ガスに伴って放出されるフラックスよりも低かった。ただし ^3He フラックスで規格化することによって得られた沈み込み帯におけるマントルフラックスと比較する場合、海嶺フラックスの方が高くなった。さらに火山ガス中のハロゲンに対するマントル成分の寄与は1%以下であることが分かった。これは、沈み込み帯から火山ガスに伴って放出されるハロゲンの大部分が堆積物などの沈み込む物質に起源を持つことを示す。ハロゲンの中央海嶺フラックスと表層存在度とを比較して得られる滞留時間は地球年齢よりも長く、ハロゲンのカタストロフィックな脱ガス史が強く反映されていることを示唆する。本章で得られたハロゲンの物質循環像を図3に示す。

第4章では結論として、本論文で議論された揮発性元素の物質循環に関する総括と、今後の研究課題について述べた。本研究では硫黄、炭素、ハロゲンの上部マントルからの海洋へのフラックスを ^3He で規格化することによって推定した。第2章の結果から、硫黄と炭素の表層存在度の比とマントルフラックスの比が近いため、地球表層に存在するそれらの起源が共に上部マントルであることが示された。第3章の結果からは、ハロゲンがカタストロフィックな脱ガス史を持つ可能性が示され、沈み込み帯から火山ガスに伴って放出されるハロゲンの大部分が沈み込む物質に起源を持つことが明らかになった。ヘリウムと化学的反応性の高い元素を同時に抽出する手法と、他の相補的な手法とを組み合わせることによって得られた硫黄、ハロゲン、ヘリウムの完全なデータセットは、海洋地殻に含まれるそれらの元素の大部分が海洋へと放出されず、マントルから地球表層へのグローバルフラックスに寄与しないことを示した。今後は沈み込み帯における揮発性元素の挙動をより精密に決定するために、個々の火山活動の評価や、ハロゲンの中でも海水中主成分である塩素の安定同位体をトレーサーに用いたアプローチが重要になるだろう。

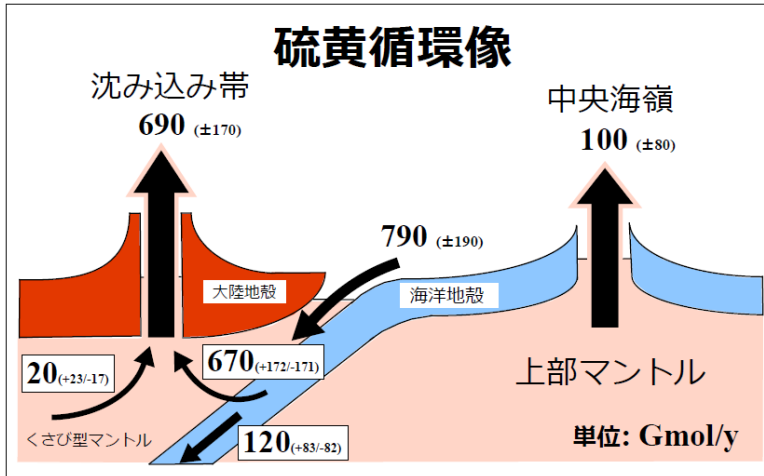


図 1： 硫黄の物質循環像（単位は Gmol/y） 括弧内の数値は誤差

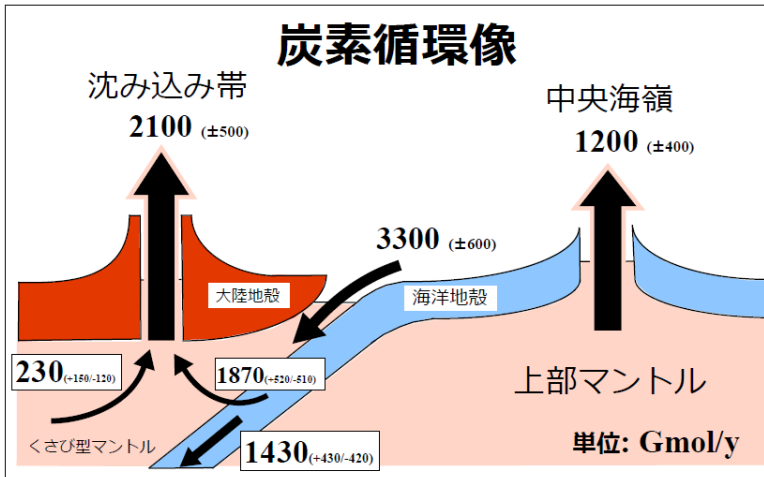


図 2： 炭素の物質循環像（単位は Gmol/y） 括弧内の数値は誤差

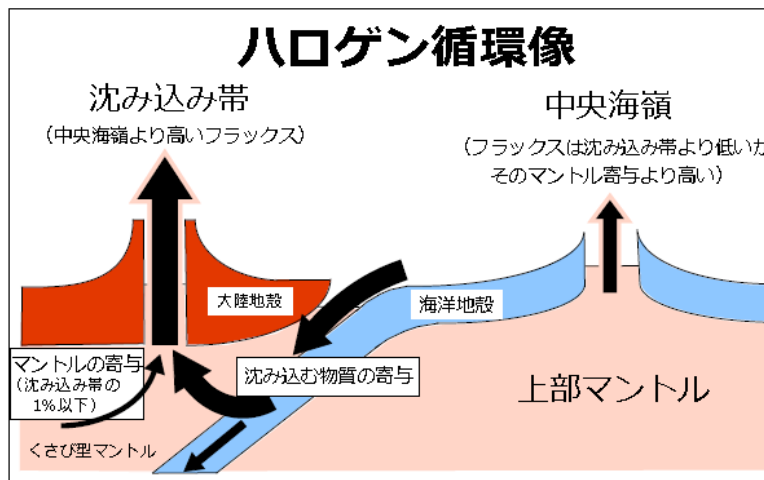


図 3： ハロゲン（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）の物質循環像