

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13600

研究課題名(和文)窒化物地球化学の創成：高温高压実験による地球深部における窒素の存在状態の解明

研究課題名(英文) Nitrogen geochemistry: Speciation of nitrogen in the deep earth from high pressure and high temperature experiments

研究代表者

鍵 裕之 (Kagi, Hiroyuki)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号：70233666

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：窒素は大気的主要構成成分で、生命活動にも欠かすことができない元素であるが、地球深部でどれだけの濃度、そしてどのような化学形態で取り込まれているかは不明であった。本研究では大型高压発生装置を用いた高温高压実験によって、下部マントル(660 km以深)の条件で鉱物を合成し、その中に取り込まれた窒素の濃度を二次イオン質量分析計を用いて定量分析した。その結果、窒素は下部マントルの主要構成鉱物に取り込まれることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Nitrogen is a major element in the atmosphere and one of the very important elements for life. However, the budget and behavior in the deep earth is unclear. In this research project, we synthesized mantle minerals using a multi anvil high-pressure apparatus and investigated concentrations of nitrogen. We found that the lower mantle can be an important nitrogen reservoir.

研究分野：地球化学、地球内部物質科学

キーワード：窒素 高温高压実験 マントル

1. 研究開始当初の背景

窒素分子(N₂)は強固な三重結合を持つ安定な分子で、大気中では貴ガスと類似の挙動をとると考えられているが、その反応性や多様に变化する酸化還元状態から、窒素は生命圏・水圏・岩石圏を大きく循環することができる。地球深部を含む岩石圏では、窒素原子はケイ酸塩鉱物の結晶構造中に取り込まれると考えられているが、地球深部での窒素の存在状態は不明な点が多い。このような学術的な背景のもと、海外では地球深部窒素学とも言える研究が急速に進展しつつある。たとえば、ドイツ・バイロイト大学のグループは大型プレスを用いた高温高压実験から、上部マントルのケイ酸塩鉱物中には10 ppm程度の窒素が固溶し(Li et al., 2013)、マントル流体中での窒素の存在形態としてはNH₃が主体である(Li and Keppler, 2014)といった先駆的な実験結果を発表している。これらの研究では、窒素はケイ酸塩鉱物中でNH₄⁺としてK⁺を置換して取り込まれると考えている。

本研究を開始するのに先立ち、我々はこれまでダイヤモンド中の包有物に関する鉱物学的、分光学的研究を行ってきた(Kagi et al., 2009, 2013; Zedgenizov et al. 2014 など)。天然ダイヤモンド中には窒素原子がダイヤモンドの炭素原子を置換して取り込まれ、TiN や cBN (立方晶窒化ホウ素) が包有物として取り込まれることがごく自然に観察される(詳細は後述)。また、我々は還元的なマントル条件での水素流体とケイ酸塩鉱物との反応を高温高压実験で明らかにし(Shinozaki et al., 2014 など)、マントルの還元的条件下で起こりうる現象に強い関心を持って研究を進めている。このような研究背景のもと、「地球深部では、窒化物という化学形態が窒素のリザーバーとして存在しているのではないか」という作業仮説に至った。窒化物が地球深部に存在するとすれば、仮に窒化物の存在度が低くても主要構成元素であるゆえ窒素としての量は無視できないものになるだろう。また、窒化物はN₂、NH₄⁺、NO₃⁻とは全く異なる酸化数と結合状態をもつため、窒素同位体分別も大きく異なる可能性があり、地球進化における窒素同位体の変遷にも大きな影響をもたらす可能性がある。

2. 研究の目的

窒素は大気的主要構成元素で、生命活動に必須の元素であるが、地球深部を構成する鉱物中での挙動はほとんど解明されていないと言っても過言ではない。これまで地球内部の岩石圏で窒素はNH₄⁺としてケイ酸塩中のK⁺を置換して(微量に)取り込まれていると考えられてきた。本研究では、地球深部の高温・高压・低酸素フガシティ条件で、窒素が金属やケイ素との窒化物、すなわち鉱物の主要構成元素として存在する可能性について、実験的に解明することを目的とする。仮に地球深部に普遍的に窒化物鉱物が存在することになれば、地球内部の窒素のbudgetを見直すことが必要となるだけでなく、窒素同位体分別係数もこれまでの想定とは大きく変化する可能性もあるだろう。本研究は、地球深部での存在状態が不明である窒素の化学状態と存在度を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

研究開始当初はダイヤモンドアンビルセル(DAC)に上部マントルの代表的な鉱物であるかんらん石、輝石を入れ、圧力媒体として窒素流体を用いてレーザー加熱により鉱物への窒素取り込みを調べた。圧力条件は約5 GPaとし、ファイバーレーザーを用いて試料を約1500-1600 Kに加熱して試料を回収した。

DACでの実験では、酸素分圧の制御が困難であるため、マルチアンビル高压発生装置を用いた実験を行った。愛媛大学地球深部ダイナミクスセンターの共同利用プログラム(PRIUS)により、Kawai型マルチアンビル高压発生装置(ORANGE2000, ORANGE300)を用いた。図1に高压実験に用いた代表的なセル構成図を示す。

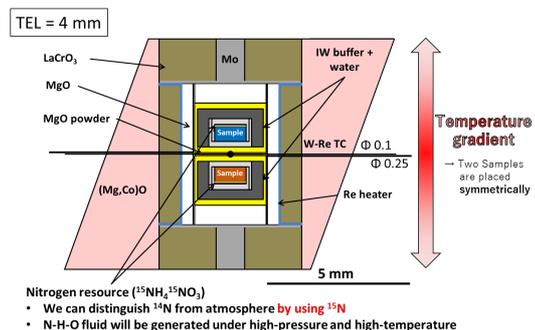


図1 高温高压実験の試料構成

本研究で用いたセル構成では、レニウムヒーターの内部には金カプセルが上下対称に2個配置されており、その中にはFe-FeOバッファが、さらにその内部には試料を含んだ白金カプセルが配置されている。出発試料としてブリッジマナイト(無水ならびに含水)組成の酸化物と窒素源として¹⁵N同位体でラベルされた(NH₄)NO₃を加えた。このような試料構成によって、下部マントルに相当する還元的な条件を高圧セル内に再現することができる。

高圧実験から回収された試料は、SEM, EDS で表面観察ならびに化学組成の決定から鉱物相を同定し、大気海洋研究所に設置された二次イオン質量分析計(NanoSIMS)を用いて窒素含有量を測定した。

4. 研究成果

ここでは下部マントル鉱物に取り込まれた窒素に関する研究成果に焦点を絞って報告する。これまでの高温高圧実験で回収された試料に含まれるブリッジマナイト(MgSiO₃)、ペリクレーズ(MgO)、スティショバイト(SiO₂)についてSIMSを用いて窒素の分析を行った。なおSIMS分析では、窒素はNO⁻イオンとして検出を行った。その結果、これら3種類の鉱物試料から窒素が検出されたが、信号強度で比較すると、ペリクレーズとスティショバイトはブリッジマナイトよりも1桁近く高い窒素が検出された。現時点では適切な標準試料の測定を行っていないため、定量的な議論はできないが、ブリッジマナイトだけでなく、ペリクレーズ、スティショバイトも重要な窒素のリザーバー鉱物となりうる事が明らかになった。特にスティショバイトに窒素が取り込まれることの意味は大きい。なぜならばスラブの沈み込みに伴って、地殻物質が地球深部にリサイクルされる際に生成されるスティショバイトに窒素が取り込まれれば、下部マントルまで窒素が運び込まれることになる。このことは地球の大気の進化を議論する上で重要な制限条件を加えることになるだろう。

今後は窒素濃度の決定を行うために、ブリッジマナイト、スティショバイト、ペリクレーズに既知量の窒素イオンを打ち込む

実験を計画中である。標準試料がそろった段階で、これまで高温高圧実験によって合成した下部マントル鉱物に取り込まれている窒素濃度を決定する。

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4件、全て査読あり)

Fukuyama K., Ohtani E., Shibasaki Y., Kagi H. and Suzuki A. (2017) Stability field of phase Egg, AlSiO₃OH, at high pressure and high temperature: a possible water reservoir in mantle transition zone. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 1 (日本鉱物科学会) 12, 31-35.

Lee, H., Fischer, T.P., Maarten de Moor, J., Sharp, Z.D., Takahata, N., and Sano Y. (2017) Nitrogen recycling at the Costa Rican subduction zone: The role of incoming plate structure. *Scientific Reports* (Springer Nature) 7, 13933. doi: 10.1038/s41598-017-14287-y.

Kagi H., Zedgenizov D.A., Ohfuji H. and Ishibashi H. (2016) Micro- and nano-inclusions in a superdeep diamond from Sao Luiz, Brazil. *Geochemistry International* (Springer), 54, 834-838.

Shinozaki A., Kagi H., Hirai H., Ohfuji H., Okada T., Nakano S. and Yagi T. (2016) Preferential dissolution of SiO₂ from enstatite to H₂ fluid under high pressure and temperature. *Physics and Chemistry of Minerals* (Springer), 43, 277-285. DOI 10.1007/s00269-015-0792-3.

[学会発表](計3件)

— 鍵 裕之, 福山 鴻, 井上 徹, 柿澤 翔, 新名 亨, 高畑 直人, 佐野 有司 高温高圧実験からみたマントル鉱物への窒素取り込み 日本地球化学会年会 2017年9月15日 東京工業大学(東京都大田区)

— 福山 鴻, 鍵 裕之, 井上 徹, 柿澤 翔, 新名 亨, 高畑 直人, 佐野 有司 高温高圧下における下部マントル鉱物への窒素の固溶 日本鉱物科学会 2017年9月14日 愛媛大学(愛媛県松山市)

— Hiroyuki Kagi Incorporation of nitrogen into the lower-mantle minerals under high pressure and high temperature FY2017 General Meeting/International Symposium,

Interaction and Coevolution of the Core and
Mantle 2018年3月27日 愛媛大学(愛媛
県松山市)

〔図書〕(計 1 件)

— 鍵 裕之、福山 鴻、飯塚 理子 (2018) マ
ントルでの軽元素のふるまい 月刊地球
「核-マントルの相互作用と共進化」 **40**,
339-344.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鍵 裕之 (KAGI, Hiroyuki)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：70233666

(2) 研究分担者

佐野 有司 (SANO, Yuji)

東京大学・大気海洋研究所・教授

研究者番号：50162524

篠崎 彩子 (SHINOZAKI, Ayako)

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号：80570506

岡田 卓 (OKADA, Taku)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号：90343938